JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON

O. WALLACH, R. WILLSTÄTTER, H. WIELAND, A. WINDAUS UND H. FISCHER

BAND 482.

MIT 81 FIGUREN IM TEXT UND AUF 3 TAFELN.

1930

VERLAG CHEMIE, G. m. b. H., BERLIN

Digitized by Google

Alle Rechte, insbesondere das
der Übersetzung, vorbehalten.

Copyright by Verlag Chemie,
G. m. b. H., Berlin 1930.

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Digitized by Google

Inhalt des 482. Bandes.

Seite

Hans Fischer, Heinrich Gebhardt und Alexander Rothhaas, Über Mesochlorin und Oxymesoporphyrine. Mit 2 Figuren im Text 1

Ludwig Anschütz und Fritz Wenger, Zum Valenzproblem des fünfwertigen elektronegativen Phosphoratoms. 1. Mitteilung 25

Heinrich Wieland und G. A. C. Gough, Zur Kenntnis der Sterine der Hefe. II. Mit 2 Figuren im Text 36

Heinrich Wieland und Walter Gumlich, Abbauversuche am Dihydrobrucin 50

Franz Bergel, Einige Beiträge zur Konstitution des Cannabinols, des wirksamen Prinzips im Haschisch. I. Teilweise in Gemeinschaft mit R. Wagner 55

Hans Wolfgang Kohlschütter, Zur Morphologie hochmolekularer Stoffe. I. Faserbildung mit Polyoxymethylen. Mit 2 Figuren im Text und 34 Figuren auf 3 Tafeln 75

Fritz Kögl, Hanni Erxleben und Ludwig Jänecke, Untersuchungen über Pilzfarbstoffe. IX. Die Konstitution der Thelephorsäure. Mit 1 Figur im Text 105

F. Reindel und A. Weickmann, Zur Kenntnis des Zymosterins. II. Mit 1 Figur im Text 120

Jakob Meisenheimer und Oskar Dorner, Assoziationen in Lösungen. Mit 27 Figuren im Text 130

Hans Reihlen, A. Gruhl, G. v. Heßling und O. Pfrengle, Über Carbonyle und Nitrosyle. IV. Mit 1 Figur im Text . 161

Burckhardt Helferich, Arno Stärker und Otto Peters, Die Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Stärke 183

H. Fischer und Herbert Berg, Synthesen weiterer Pyrroporphyrine 189

H. Fischer und Hans-Joachim Riedl, Einführung des Oxymethyl-, des Methylmalonsäure- und des Propionsäurerestes in Porphyrine. Mit 6 Figuren im Text 214

H. Fischer und Oskar Süs, Überführung von Phäophorbid a in Phylloerythrin. Mit 3 Figuren im Text 225

H. Fischer und Anton Schormüller, Synthese der Pyrroätioporphyrins I, II, III, IV, VI und VIII, sowie eines Dimethyl-diäthylporphins 232

Digitized by Google

Seite

Wilhelm Steinkopf und Johannes Roch, Studien in der Thiophenreihe. XXI. Zur Kenntnis des Indophenins . . . 251

Fritz Reindel und Karl Niederländer, Über eine Abbausäure des Ergosterins 264

Otto Dragendorff, Über das Harz von Garcinia Mangostana L. Mit 2 Figuren im Text 280

Alphabetisches Autorenregister.

Anschütz, L., und F. Wenger 25.

Berg, H., siehe H. Fischer.

Bergel, F. 55.

Dorner, O., siehe J. Meisenheimer.

Dragendorff, O. 280.

Erxleben, H., siehe F. Kögl.

Fischer, H., und H. Berg, 189.

Fischer, H., G. Gebhardt und A. Rothhaas 1.

Fischer, H., und H. J. Riedl 214.

Fischer, H., und A. Schormüller 232.

Fischer, H., und O. Süs 225.

Gebhardt, H., siehe H. Fischer.

Gough, G. A. C., siehe H. Wieland.

Gruhl, A., siehe H. Reihlen.

Gumlich, W., siehe H. Wieland.

Helferich, B., A. Stärker und O. Peters 189.

Heßling, G. v., siehe H. Reihlen.

Jänecke, L., siehe F. Kögl.

Kögl, F., H. Erxleben und L. Jänecke 105.

Kohlschütter, H. W. 75.

Meisenheimer, J., und O. Dorner 130.

Niederländer, K., siehe F. Reindel.

Peters, O., siehe B. Helferich.

Pfrengle, O., siehe H. Reihlen.

Reihlen, H., A. Gruhl, H. v. Heßling und O. Pfrengle 161.

Reindel, F., und K. Niederländer 147.

Reindel, F., und A. Weickmann 120.

Riedl, H. J., siehe H. Fischer.

Roch, J., siehe W. Steinkopf.

Rothhaas, A., siehe H. Fischer.

Schormüller, J., s. H. Fischer.

Stärker, A., siehe B. Helferich.

Steinkopf, W., und J. Roch 251.

Süs, O., siehe H. Fischer.

Weickmann, A, siehe F. Reindel.

Wenger, F., siehe L. Anschütz.

Wieland, H., und G. A. C. Gough 36.

Wieland, H, und W. Gumlich 50.

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN DER CHEMIE

482. Band

Über Mesochlorin und Oxymesoporphyrine[1]);

von *Hans Fischer*, *Heinrich Gebhardt* und *Alexander Rothhaas*.

Mit 2 Figuren im Text.

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München.]

(Eingelaufen am 24. Juli 1930.)

Vor kurzem[2]) wurde über die synthetische Bereitung von Chlorinen aus Häminen durch Behandlung mit metallischem Natrium in siedendem Amylalkohol berichtet. Beim Hämin, bei dem die Reaktion zuerst gefunden war[3]), verlief sie wegen der ungesättigten Seitenketten komplizierter und aus diesen und anderen Gründen erfolgt die Veröffentlichung der Arbeitsresultate erst jetzt.

Suspendiert man Hämin in Amylalkohol und erhitzt in Wasserstoffatmosphäre mit Natrium, so schlägt nach kurzer Zeit die braunrote Farbe in Smaragdgrün um. Primär bildet sich ein Perhydrochlorin, das durch gelinde Oxydation mittels Eisenchloridlösung in Chlorin übergeht. Dieses krystallisiert in glänzenden, moosgrünen Nädelchen, es besitzt keinen Schmelzpunkt. Mit methylalkoholischer Kalilauge läßt sich das Chlorin in ein Porphyrin überführen, das sich als identisch mit *Mesoporphyrin* erwies. Es ist also unter dem Einfluß des Reduktionsmittels außer der Chlorinbildung Reduktion der ungesättigten Seitenketten des Hämins erfolgt. Beim

[1]) Zur Kenntnis der Chlorophylle. XIII. XII. Mittlg. vgl. A. 481, 132 (1930).

[2]) H. Fischer und Helberger, A. 471, 285 (1929).

[3]) Vgl. a. a. O., S. 286.

Digitized by Google

Tetramethyl-hämatoporphyrin-Eisensalz verlief interessanterweise die Reaktion vollkommen analog, auch hierbei entstand Mesochlorin.

Wir versuchten dann nach der Reduktionsmethode von Busch[1]) aus Protoporphyrin „Protochlorin" zu gewinnen, da wir schon früher unter diesen Reaktionsbedingungen Chlorinbildung beobachtet hatten;[2]) hier trat lediglich wiederum Reduktion der ungesättigten Seitenketten ein und es entstand Mesoporphyrin.

Gleichlaufend mit diesen Versuchen unterwarfen wir *Mesohämin* der Einwirkung von Natrium in Amylalkohol; auch hier entstand ein Perhydro-chlorin, das wegen seiner Unbeständigkeit nicht analysenrein gewonnen werden konnte; wie oben wurde es in das in moosgrünen, verfilzten Nädelchen krystallisierende Mesochlorin übergeführt. Auf diesem Wege ist das Mesochlorin am bequemsten zugänglich. Da Herr Gebhardt aus äußeren Gründen an der Fortsetzung der Untersuchung des Hämins verhindert war, wurde die Untersuchung mit Mesohämin bzw. Mesochlorin allein weiter fortgeführt. Mesochlorin ist ausgezeichnet durch gut krystallisierte Eisen- und Kupfersalze.

Mesochlorin ist in saurer und ammoniakalischer Lösung gegen Luftsauerstoff beständig, in konzentrierter methylalkoholischer Kalilauge jedoch tritt in der Siedehitze beim Durchleiten von Luft alsbald Umschlag der tiefblauen Kaliumsalzlösung nach Braunrot auf und es läßt sich Mesoporphyrin als Dimethylester identifizieren. Es bestehen also auch hier wieder sehr nahe Beziehungen zu Mesoporphyrin und die Analysen des freien Chlorins sowie seiner Derivate stimmten auf eine Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen. Spektroskopisch war interessanterweise mit dem Chlorin aus Ätioporphyrin und dem aus Monocarbonsäure VII vollkommene Identität vorhanden. Offenbar wird der Wasserstoff in allen Fällen an die gleiche Stelle im Molekül addiert.

Der Ester des Mesochlorins krystallisiert schön, er schmilzt bei 190—191°. Der Misch-Schmelzpunkt mit Meso-

[1]) Ztschr. f. ang. Chem. **38**, 521 (1925).
[2]) H. **181**, 111 (1929).

Digitized by Google

ester IX ergab eine Depression von 10—15°. Offenbar tritt bei der Schmelze keine Dehydrierung ein, wie wir uns auch durch besondere Untersuchung einer Schmelzpunktsprobe des Mesochlorinesters überzeugten. Der aktive Wasserstoff war auch hier wieder gleich Null, ein bemerkenswertes Resultat, wenn man bedenkt, daß Mesoporphyrinogen sechs aktive Wasserstoffe besitzt[1]), während bei der Titration mit Phenolphtalein als Indikator sich der Körper als neutral erweist.[2]) Mesochlorin geht bei der Reduktion mit Amalgam in eine Leukoverbindung über, deren Reindarstellung aus Materialmangel zurückgestellt werden mußte, die aber interessanterweise bei der Reoxydation wieder neben wenig Porphyrin das unveränderte Mesochlorin gibt. Ein ähnliches Verhalten hatten wir[3]) bei der Chlorin-monocarbonsäure VII beobachtet; damals war jedoch keine völlige Reduktion zur Leukoverbindung möglich gewesen. Nachdem hier aber in der Tat Reduktion bis zur Farblosigkeit erzielt werden konnte und die Reoxydation dann das ursprüngliche Chlorin ergibt, muß bei diesen Chlorinen wohl Pyrrolin-Bildung eingetreten sein, die eben den Nullwert des aktiven Wasserstoffs erklärt durch Inaktivierung der Carboxylgruppen infolge Zunahme der Basizität eines Ringes, wie dies schon früher angenommen wurde.

Interessant ist die verschiedene Beständigkeit der Pyrrolinstruktur, denn oben haben wir die Rückbildung des Porphyrins aus Chlorin mit methylalkoholischem Kali festgestellt. Auch gegen die dehydrierende Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd und Kaliumpersulfat scheinen die Pyrrolinkerne beständig zu sein, denn unter diesen Bedingungen entsteht ein Oxydationsprodukt, das mit dem gleich zu beschreibenden Dioxy-mesoporphyrin nicht identisch ist; hierüber sind die Untersuchungen noch nicht abgeschlossen.

Außer dem Eisensalz des Mesoporphyrins haben wir auch das Kupfersalz, das freie Mesoporphyrin selbst, sowie seinen Dimethylester, dem Reduktionsverfahren mit Amylalkohol-

[1]) H. Fischer u. J. J. Postowsky, H. 152, 307 (1926).
[2]) H. Fischer, Bartholomäus u. Röse, H. 84, 271 (1913).
[3]) A. 471, 290 bzw. 299 (1929).

Digitized by Google

Natrium unterworfen, jedoch entsteht hier Chlorin nur spurenweise; beim Kupfersalz entsteht überhaupt kein Chlorin. Man sieht also auch hier die Begünstigung der Reaktion bei Verwendung des Eisenkomplexsalzes.

Als Nebenprodukt bei der Bildung des Mesochlorins trat ein Diamyl-mesohämin auf, das ebenfalls durch erneute Behandlung mit Amylalkohol-Natrium in Mesochlorin überführbar ist.

Die oben erwähnten Eisen- und Kupfersalze des Mesochlorins sind durch große Luftempfindlichkeit ausgezeichnet. Nach Entfernung des komplex gebundenen Metalls ist fast nur noch Mesoporphyrin nachweisbar.

Von besonderem Interesse war die vergleichende Untersuchung mit den Chlorophyll-Chlorinen. Die Jodwasserstoff-Reduktion, die dort in glatter Weise zu Porphyrin führte, gab hier nur geringe Spuren von Mesoporphyrin. Der Hauptsache nach tritt Aufspaltung zu einfachen Pyrrolen auf. Bemerkenswert ist die Einwirkung von Oleum auf Mesochlorin. Oleum verwandelt die Porphyrine in Anhydride, den Rhodinen spektroskopisch ähnlich, in denen wahrscheinlich die Anhydrisierung zwischen Carboxylgruppe eines Propionsäurerestes und einer α-Methingruppe stattgefunden hat.[1]) Beim Mesochlorin gelingt diese Reaktion ebenfalls und zwar tritt je nach den Reaktionsbedingungen entweder Mesorhodin auf (es erfolgt also intermediär Dehydrierung), oder es tritt Anhydrisierung ohne Dehydrierung ein. In letzterem Fall entsteht ein schön krystallisierter Körper, der dem Phytochlorin e spektroskopisch täuschend ähnlich ist. Leider war die Ausbeute so gering (weitaus der Hauptmenge nach entsteht Mesorhodin), daß eine nähere Untersuchung noch nicht möglich war.

Die analytische Aufklärung von Chlorin e hat zur Auffassung geführt, es sei ein Dehydrierungsprodukt der Porphyrine[2]), und damit stieg das Interesse wieder an den chlorinähnlichen Oxydationskörpern, die schon vor einigen Jahren mit den Herren Walach und Halbig aus Ätioporphyrin

[1]) H. Fischer, A. Treibs u. Helberger, A. **466**, 243 (1928).
[2]) H. Fischer u. O. Moldenhauer, A. **481**, 132 (1930).

Digitized by Google

erhalten worden waren.[1]) Deshalb übertrugen wir die Oxydationsmethode mit Wasserstoffsuperoxyd und konz. Schwefelsäure auch auf Mesoporphyrin sowie Ätioporphyrin I. Die Ausbeute betrug auch hier nur etwa 3 Proc. und wir versuchten deshalb andere Oxydationsmittel. Kaliumpersulfat ergab eine etwas bessere Ausbeute beim Arbeiten in 75—80-proc. Schwefelsäure. Bei Verwendung von 50-proc. Schwefelsäure verläuft die Reaktion komplizierter. Neben wenig Dioxymesoporphyrin entstehen mindestens zwei neue Körper; die Ausbeute ist aber gering. Zusatz von Borsäure, die R. E. Schmidt in der Anthrachinon-Reihe mit außerordentlichem Erfolg angewandt hat[2]), hatte hier keinen begünstigenden Einfluß, ebensowenig die Oxydation in alkalischem Medium. Diese schwere Zugänglichkeit des Materials machte die Untersuchung recht schwierig, jedoch konnte die Zusammensetzung des Hauptkörpers, die vorläufig allein in Angriff genommen wurde, in eindeutiger Weise bestimmt werden; er ist ein *Dioxymesoporphyrin*, spektroskopisch wieder den Chlorinen ähnlich, in der Intensitätsverteilung der Streifen jedoch besteht ein Unterschied. Es krystallisiert in plattenförmigen, blauvioletten Krystallen; die Salzsäurezahl liegt mit 14,5 auffallend hoch. Der Körper gibt einen gut krystallisierenden Dimethylester vom Schmelzp. 188°, der beim Misch-Schmelzpunkt mit Mesoporphyrinester eine Depression von 10° gibt. Auch Komplexsalze mit Kupfer und Eisen wurden erhalten.

Von besonderem Interesse war natürlich der Vergleich dieses Dioxykörpers mit den Chlorinen und Rhodinen aus Chlorophyll. Bis jetzt konnte wenig Analogie im Verhalten gefunden werden. Die Reduktion mittels Natriumamalgam und Reoxydation gab nur geringe Mengen von Mesoporphyrin. Die Reduktion mit Jodwasserstoff-Eisessig ergab kein Porphyrin, wohl aber die Behandlung mit Eisessig-Bromwasserstoff. Auch lang dauerndes Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge nach der Darstellungsmethode für Phyllo- bzw.

[1]) A. **452**, 268 (1927).
[2]) Ztschr. f. angew. Chem. 1928, S. 80.

Digitized by Google

Pyrroporphyrin ergab kein Porphyrin, ebensowenig Erhitzen mit Ameisensäure bei 100° und selbst bei 160° im Bombenrohr.

Nur in einem Punkt war eine Ähnlichkeit mit den Chlorophyllabkömmlingen zu konstatieren. Dort haben wir oft das leichte Austreten von Sauerstoff aus dem Molekül beobachtet und dies tritt auch hier unter den verschiedenartigsten Bedingungen ein und zwar unter folgenden:

1. Beim Übergang des Dioxymesoporphyrins in das Kupfersalz,
2. beim Verestern mit Diazomethan,
3. beim Kochen mit Hydroxylamin,
4. beim Kochen mit Ameisensäure.

Unter all diesen Bedingungen entstand *Monoxy-mesoporphyrin*, wie eindeutig aus den Analysenresultaten hervorgeht. Aus dem Kupfersalz sowie dem Ester läßt sich das freie Monoxy-mesoporphyrin in krystallisiertem Zustand gewinnen. Aus dem Eisenkomplexsalz des Dioxymesoporphyrins wird dagegen bei der Enteisenung das unveränderte Dioxymesoporphyrin wieder gewonnen. Ebenso gibt die Veresterung mit Methylalkohol-Chlorwasserstoff den Ester der Dioxyverbindung, der gut krystallisiert und 7° tiefer schmilzt als der Diazomethan-Ester. Beim Misch-Schmelzpunkt tritt auffallenderweise eine Erhöhung des Schmelzpunktes ein. Beide Oxymesoporphyrine sind in den Eigenschaften außerordentlich ähnlich; die Projektion der Spektren übereinander ergab Identität.

Sehr bemerkenswert ist die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs beim Dioxymesoporphyrin; sie ergab den Wert 1,4. Hierbei trat jedoch anscheinend eine Konstitutionsänderung ein, denn bei der Zerlegung des entstandenen Komplexsalzes mittels Salzsäure entstand nicht wieder Ausgangsmaterial, sondern zwei neue spektroskopisch und nach der Salzsäurezahl vollkommen von den Oxymesoporphyrinen verschiedene Verbindungen. Dagegen stimmt der eine der beiden Körper spektroskopisch und nach der Salzsäurezahl mit einem der Nebenprodukte bei der Behandlung des Mesoporphyrins mit Persulfat in 50-proc. Schwefelsäure überein (vgl. S. 5). Angesichts der schlechten Ausbeute an den Oxy-

Digitized by Google

mesoporphyrinen konnten sie bis jetzt noch keiner näheren Untersuchung unterzogen werden.

Ähnlich verlief die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs beim Monoxy-mesoporphyrin-ester. Hier ergab sich der Wert 1 und nach Entfernung des komplex gebundenen Magnesiums mittels Mineralsäure entstanden wiederum neue Körper, die spektroskopisch vom Ausgangsmaterial und denen aus Dioxy-mesoporphyrin verschieden waren.

Sehr eigenartig verlief die Einwirkung von Natriumäthylat im Bombenrohr auf Dioxy- und Monoxy-mesoporphyrin. In guter Ausbeute entstand in beiden Fällen *Mesochlorin*. Der Eintritt der beiden Oxygruppen hat also auf den Porphyrinkomplex, der ja als solcher sicher in den Oxykörpern enthalten ist, denselben aktivierenden Einfluß wie das komplex gebundene Eisen auf das Porphyrin. Behandelt man umgekehrt Mesochlorin mit Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure oder mit Kaliumpersulfat wie oben, so entsteht nicht Dioxymesoporphyrin, sondern wiederum auf Grund des spektroskopischen Befundes ein chlorinähnlicher Körper neben Porphyrin.

Was die Konstitution der Oxymesoporphyrine anlangt, so müssen die Hydroxylgruppen entweder an den α-Methinbrücken der Pyrrole eingetreten sein oder es ist Anlagerung von Oxygruppen an die Doppelbindungen von Pyrrolringen erfolgt. Letztere Auffassung würde das Entstehen von Pyrrolinringen bei der Behandlung mit Äthylat plausibel machen, wie wir das ja bei der Chlorinbildung für wahrscheinlich erachten. Daß umgekehrt bei der Chlorin-Oxydation neue Reaktionsprodukte auftreten, spricht nicht gegen diese Auffassung. Materialmangel hat leider eine noch eingehendere Untersuchung verhindert, wir hoffen aber noch Porphyrinen zu begegnen, aus denen die Oxykörper in befriedigender Ausbeute entstehen, und es sind insbesondere Versuche im Gange, die Chlorophyll-Porphyrine demselben Verfahren zu unterziehen, weil wir der Ansicht sind, daß dieses Konstitutionsprinzip vielleicht mit für die Erklärung des Chlorinspektrums in der Chlorophyllreihe in Betracht kommt. Es sei insbesondere

Digitized by Google

noch darauf hingewiesen, daß bereits der Eintritt einer Oxygruppe in Mesoporphyrin das Chlorinspektrum erzeugt.

Auch aus Ätioporphyrin I konnte mit Hilfe von Wasserstoffsuperoxyd-Schwefelsäure ein Dioxy-ätioporphyrin schön krystallisiert erhalten werden; seine nähere Untersuchung steht noch aus.

Den Direktionen der I. G. Farbenindustrie A. G., Werk Höchst und Elberfeld, sind wir zu größtem Dank verpflichtet für die Bereitstellung reichlicher Mengen an Hämin.

Versuche.

Mesochlorin.

0,1 g Mesohämin werden mit 20 ccm Isoamylalkohol (rein, Merck) versetzt und nach Zusatz von 1 g Natrium unter Wasserstoffatmosphäre zum Sieden erhitzt. Das Mesohämin geht mit braunroter Farbe allmählich in Lösung. Nach etwa 15 Minuten ist die Farbe nach dunkelsmaragdgrün umgeschlagen. Nachdem sich alles Natrium, unter eventueller Zugabe von Äthylalkohol, gelöst hat, läßt man im Wasserstoffstrom erkalten und säuert sodann mit einem Gemisch von 10—15-proc. HCl in Äthylalkohol an; dabei schlägt die Farbe nach dunkelblau um. Nach Verdünnen mit Wasser wird in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung enthält neben Mesohämin, Chlorin-Komplexsalz und Spuren von Mesoporphyrin zum größten Teil Chlorin und Perhydrochlorin. Durch Extraktion mit 18-proc. Salzsäure gehen Chlorin, Perhydrochlorin und Mesoporphyrin mit dunkelblauer Farbe in die Salzsäure. Nach Verdünnen auf 10 Proc. (es scheidet sich dabei noch Amylalkohol und Äther ab, die sorgfältig im Scheidetrichter abgetrennt werden müssen) und Vertreibung des Äthers auf dem siedenden Wasserbad wird mit einer wäßrigen Eisenchloridlösung bei 30—40° das Perhydrochlorin zu Chlorin oxydiert, wobei die Farbe schmutziggrün wird. Nach etwa 5 Minuten ist die Oxydation vollendet, was an der rein grünen Ätherlösung entnommener Proben erkannt wird. Dann wird durch Abstumpfen mit Natriumacetat oder Ammoniak in Äther getrieben. Nach erschöpfender Extraktion des Porphyrins mit 0,7—1-proc. Salzsäure wird

Digitized by Google

das zurückbleibende Mesochlorin mehrmals mit 7—10-proc. Salzsäure und Äther fraktioniert und aus Äther krystallisiert (Fig. 1). Interessant ist, daß Mesochlorin mit der Ferri-

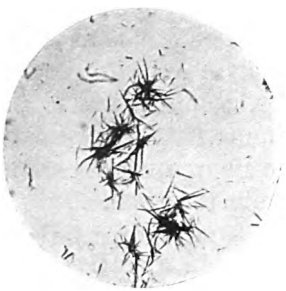


Fig. 1.

Fig. 2.

chloridlösung eine labile Anlagerungsverbindung bildet, die mit rotvioletter Farbe in Äther geht und die sich beim Ausschütteln mit Wasser zersetzt. Ausbeute 25 Proc. der Theorie.

4,467, 4,190 mg Subst.: 11,690, 11,000 mg CO_2, 2,810, 2,690 mg H_2O. — 2,717 mg Subst.: 0,237 ccm N (16°, 714 mm).

$C_{34}H_{42}N_4O_4$ (570,3)	Ber. C 71,54	H 7,42	N 9,82
$C_{34}H_{40}N_4O_4$ (568,3)	Ber. „ 71,79	„ 7,09	„ 9,85
	Gef. „ 71,37, 71,60	„ 7,04, 7,18	„ 9,68.

Das Präparat für die zweite C-, H- und für die N-Bestimmung war nochmals umkrystallisiert.

Spektrum in Äther:

I. 656,3—631,8; 644,0 II. 619,0—613,6; 616,3 III. . . . 595,9—585,8; 590,8

IV. schwacher Schatten, Maximum etwa 543,6; V. 524,5—519,2; 521,8

VI. 502,0—494,4; 498,2 . . . 488,8—480,2; 484,5 E. Abs. 435,0.

Reihenfolge der Intensität: I, VI, V, II, III, IV.

Mesochlorin ist in reinem Zustand in Äther verhältnismäßig schwer löslich, in Petroläther vollkommen unlöslich und läßt sich damit aus Äther ausflocken. In Chloroform und Aceton ist es leicht löslich. Aus heißem Aceton-Wassergemisch krystallisiert es in Form von seeigel-ähnlichen Drusen. Schmelzpunkt nicht unter 300°.

Digitized by Google

Mesohämin-diamylester.

Nach Extraktion der ätherischen Lösung mit 18-proc. HCl enthält diese noch komplexe Eisensalze. Beim Eingengen der amylalkohol-ätherischen Lösung und mehrmaligen Umkrystallisieren aus Methylalkohol resultiert ein wenig gut krystallisiertes Eisensalz, dessen Analyse auf ein Mesohämin stimmt, bei welchem die Carboxylgruppen durch Amylgruppen verestert sind. Die Enteisenung mit Bromwasserstoff-Eisessig ergibt Mesoporphyrin neben Spuren von Mesochlorin. Spektroskopisch ist es mit Mesohämin identisch.

3,993, 4,043 mg Subst.: 9,765, 9,855 mg CO_2, 2,490, 2,595 mg H_2O, 0,378, 0,430 mg Fe_2O_3. — 2,608, 2,980 mg Subst.: 0,158 (17°, 728 mm), 0,186 (17°, 716 mm) ccm N_2. — 5,840, 4,825 mg Subst.: 1,070, 0,890 mg AgCl.

$C_{44}H_{56}O_4N_4FeCl$ (795,8)

Ber. C 66,35 H 7,10 N 7,04 Fe 7,02 Cl 4,45
Gef. „ 66,70, 66,48 „ 6,98, 7,18 „ 6,83, 6,92 „ 6,62*), 7,44 „ 4,53, 4,56.

*) Verlust bei der Analyse.

Mesochlorin-dimethylester.

0,2 g Mesochlorin wurden nach der üblichen Methode mit methylalkoholischer Salzsäure kalt verestert. Nach mehrmaligem Fraktionieren (unter Vermeidung längeren Stehens in Salzsäure und Arbeiten unter Eiskühlung) wird der Äther auf 50—60 ccm eingeengt, heiß mit etwa 30 ccm heißem Petroläther tropfenweise versetzt und zur Krystallisation langsam abdunsten gelassen. Es resultieren lange, grünblaue, oft zu Drusen vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkt 190°. Zur Analyse wurde nochmals aus Äther umkrystallisiert.

4,425, 2,510 mg Subst.: 11,690, 6,695 mg CO_2, 2,955, 1,700 mg H_2O. — 3,310 mg Subst.: 0,286 ccm N (16°, 720 mm).

$C_{36}H_{44}N_4O_4$ (596,3) Ber. C 72,44 H 7,44 N 9,39
Gef: „ 72,05, 72,75 „ 7,47, 7,58 „ 9,66.

Mesochlorin-Eisenkomplexsalz. 0,1 g Mesochlorin werden in wenig Eisessig gelöst und heiß mit heißer, NaCl-gesättigter Ferroacetatlösung versetzt. Die Farbe schlägt von violettblau nach dunkelgrün um. Nach längerem Stehen krystalli-

Digitized by Google

siert das Chlorohämin in schwarzen, schlecht ausgebildeten, verwachsenen Krystallen aus.

4,288, 4,820 mg Subst.: 9,860, 11,030 mg CO_2, 2,290, 2,570 mg H_2O, 0,526, 0,593 mg Fe_2O_3. — 2,593 mg Subst.: 0,205 ccm N (19°, 725 mm).

$C_{34}H_{36}N_4O_4FeCl$ (655,59)
Ber. C 62,23 H 5,54 N 8,54 Fe 8,52

$C_{34}H_{35}N_4O_4FeCl$ (657,6)
Ber. C 62,04 H 5,82 N 8,52 Fe 8,49
Gef. „ 62,71, 62,41 „ 5,97, 5,96 „ 8,82 „ 8,58, 8,60.

Hämochromogenspektrum:
I. Sehr verschwommen, Maximum etwa 600,2; II. $\underbrace{553{,}6—542{,}2}_{547{,}9}$;
III. $\underbrace{526{,}4—509{,}5}_{517{,}9}$; II und III sind identisch mit Mesohäminhämochromogenspektrum.

Mesochlorin-Kupferkomplexsalz. 0,1 g Mesochlorin werden mit Kupferacetat in Eisessiglösung heiß versetzt: Farbumschlag von violettblau nach violett. Nach Umkrystallisieren aus Pyridin-Chloroform-Eisessig resultieren lange anfangs grüne Nadeln, die nach und nach beim weiteren Umkrystallisieren infolge Luftoxydation rotviolett werden.

4,412 mg Subst.: 10,425 mg CO_2, 2,280 mg H_2O, 0,538 mg CuO. — 2,838 mg Subst.: 0,227 ccm N (19°, 726 mm).

$C_{34}H_{36}N_4O_4Cu$ (627,86)	Ber.	C 64,98	H 5,78	N 8,92	Cu 10,12
$C_{34}H_{35}N_4O_4Cu$ (629,89)	„	„ 64,77	„ 6,08	„ 8,89	„ 10,09
	Gef.	„ 64,44	„ 5,78	„ 8,93	„ 9,74.

Spektrum in Pyridin:
I. $\underbrace{623{,}9—602{,}4}_{613{,}1}$; II. $\underbrace{575{,}9—550{,}5}_{563{,}2}$; III. $\underbrace{538{,}8—513{,}2}_{526{,}0}$;
IV. sehr schwach, Maximum etwa 488; E. Abs. 447.
Reihenfolge der Intensität: I, II, III, IV.

Mesochlorinester-Kupfersalz. Eine Lösung von Mesochlorinmethylester in wenig Chloroform wird mit einer konz. methylalkoholischen Kupferacetatlösung versetzt, bis die Farbe nach tief dunkelblau umgeschlagen ist. Das Kupfersalz krystallisiert in dunkelblauschwarzen Krystallen aus. Beim Umkrystallisieren tritt auch hier Verfärbung ein.

Mesochlorinanhydrid.

a) Mesochlorin löst sich in konz. Schwefelsäure ohne Veränderung mit tiefblauer Farbe auf. Gibt man zu dieser

Digitized by Google

Lösung ohne Kühlung eine gleiche Menge 20-proc. Oleum hinzu, so tritt alsbald eine Verfärbung nach grün ein. Nach Ausflockung und Umkrystallisieren aus Pyridin-Aceton resultierte ein Körper, der in allen seinen Eigenschaften mit Mesorhodin identisch war.

b) Läßt man hingegen das Oleum tropfenweise in die eisgekühlte Mesochlorinlösung einfließen, so tritt ganz langsam eine Verfärbung nach mißfarbig braungrün ein; dies ist gewöhnlich nach einigen Tagen der Fall. Von Zeit zu Zeit entnommene Proben geben Aufschluß über den Fortschritt der Reaktion. Es zeigt sich, daß auch nach sehr langem Stehen und Überschuß von Oleum die Anhydrisierung nicht vollständig verläuft und trotz großer Vorsicht geringe Mengen von Mesorhodin entstehen. Die weitere Aufarbeitung durch Fraktionierung und Abtrennung der Nebenprodukte liefert dunkelblauschwarze kurze Stäbchen vom Schmelzpunkt oberhalb 280°. Die Ausbeute an analysenreinem Anhydrochlorin ist sehr gering, seine Salzsäurezahl ist etwa 1,5—2. Spektroskopisch ist es dem Phytochlorin e auffallend ähnlich.

5,277 mg Subst.: 14,205 mg CO_2, 3,175 mg H_2O. — 2,927 mg Subst.: 0,274 ccm N (19°, 725 mm).

$C_{34}H_{38}N_4O_3$ (550,3) Ber. C 74,14 H 6,96 N 10,20
Gef. „ 73,41 „ 6,73 „ 10,46.

Spektrum in Äther:

I. $\underbrace{693{,}0—653{,}7}_{673{,}3}$; II. etwa 633,5; III. etwa 607,1;

IV. $\underbrace{543{,}9—534{,}2}_{539{,}0}$; V. $\underbrace{515{,}5—494{,}4}_{504{,}95}$; E. Abs. 445.

Intensität: I, V, IV, II, III.

Überführung von Mesochlorin in Mesoporphyrin.

In saurer und ammoniakalischer Lösung ist Mesochlorin gegen Luftsauerstoff absolut beständig. Leitet man hingegen durch die Lösung von Mesochlorin in konz. methylalkoholischer Kalilauge, die das tiefblaue Kalium-Komplexsalz enthält, bei Siedehitze längere Zeit Luft, so verfärbt sich die Lösung alsbald nach braunrot. Nach Vollendung der Reaktion wird in Salzsäure aufgenommen und nach mehrfachem Fraktionieren mit methylalkoholischer Salzsäure verestert. Es

Digitized by Google

resultiert in guter Ausbeute der Dimethylester von Mesoporphyrin IX, was durch Misch-Schmelzpunkt bewiesen wurde.

Jodwasserstoff-Eisessigreduktion von Mesochlorin.

25 mg vollkommen porphyrinfreies Mesochlorin werden in 7 ccm Eisessig gelöst und nach Zugabe von $^1/_2$ ccm Jodwasserstoffsäure (1,96) genau 7 Minuten auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Die Farbe schlägt von violettblau nach dunkelsmaragdgrün um. Nach dem Abkühlen wird in Äther getrieben, das Jod mittels Thiosulfat entfernt und das entstandene Porphyrin mit 1-proc. Salzsäure erschöpfend ausgezogen. Durch Übereinanderprojektion mit Mesoporphyrin wurde es identifiziert. Außer Porphyrin enthält der Äther noch Mesochlorin und größere Mengen Pyrrolbasen und -säuren.

Das Mesochlorin, der Eisessig-Jodwasserstoff-Reduktion bei Gegenwart von rotem Phosphor entsprechend der Darstellungsmethode von Mesoporphyrin aus Hämin unterworfen, erfuhr vollkommenen Abbau zu Pyrrolen.

Dioxymesoporphyrin.

1 g Mesoporphyrin wird in 100 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und bei Eiskühlung etwa 100 g 3-proc. Wasserstoffsuperoxyd tropfenweise hinzugegeben, so daß die Temperatur nicht über 10° steigt. Nach mehrstündigem Stehen ist die Lösung rein grün. Nachdem man sich überzeugt hat, daß nur mehr wenig Porphyrin vorhanden ist, wird auf Eis gegossen und in Äther aufgenommen. Mit 2-proc. HCl wird das Porphyrin entfernt, dann das Oxydationsprodukt mit 15—16-proc. Salzsäure extrahiert und nach mehrmaligem Fraktionieren aus Äther zur Krystallisation gebracht. Es resultieren blauviolette, glänzende, breite Prismen (Fig. 2, S. 9) in einer Ausbeute von 3 Proc. der Theorie. Schmelzpunkt nicht unter 275°. Aus Äther geht das Dioxy-mesoporphyrin mit grünstichig-braunroter Farbe in verdünnte Alkalien.

Die Darstellung des Dioxy-mesoporphyrins mittels Persulfat bietet prinzipiell nichts Neues; sie erfolgt durchSchütteln einer Lösung von Mesoporphyrin in 70—80-proc. Schwefel-

Digitized by Google

säure mit festem Kaliumpersulfat. Auf 1 g Porphyrin treffen etwa 8 g Persulfat. Ausbeute: 5 Proc. d. Theorie an analysenreinem Material.

4,805, 3,897 mg Subst.: 11,960, 9,735 mg CO_2, 2,840, 2,315 mg H_2O. 3,757 mg Subst.: 0,323 ccm N (17°, 720 mm).

$C_{34}H_{38}N_4O_6$ (598,3)	Ber.	C 68,19	H 6,40	N 9,36
$C_{34}H_{30}N_4O_6$ (600,3)	,,	,, 67,96	,, 6,72	,, 9,33
	Gef.	,, 67,89, 68,13	,, 6,61, 6,65	,, 9,58.

Eine Halogenbestimmung ergab unwägbare Spuren von AgCl.

Spektrum in Äther:

I. 653,2—630,0; (641,6) II. 617,2—610,5; (613,8) III. 600,6 ... 586,8—581,8; (584,3)

IV. 550,2—531,7; (540,95) V. 505,0—493,4; (499,2) VI. 487,5—473,3; (480,4) E. Abs. 444.

Reihenfolge der Intensität: I, IV, V, III, II, VI.

Als Nebenprodukte bei der Darstellung des Dioxy-mesoporphyrins entstehen noch folgende 3 Körper, die beiden letzten nur mittels Persulfat in 50-proc. H_2SO_4, deren spektroskopische Daten kurz angeführt werden sollen.

a) Ätherlösung grün, in dicker Schicht blauviolett mit blauvioletter Fluorescenz. Salzsäurezahl 19—20.

I. 685,5—681,5 (683,5) ... 669,0: II. 644,7—635,8; (640,3) III. 618,1—612,2; (615,1)

IV. feiner Streifen bei 606; V. 598,5—592,1 (595,3) ... 582,0; VI. sehr feiner Streifen bei 568,1; VII. 554,1—535,3; (544,7) E. Abs. 458.

Reihenfolge der Intensität: II, I, V, III, VII, VI, IV.

b) Ätherische Lösung weinrot, in Salzsäure grasgrün. Salzsäurezahl ~ 3,5.

I. 615,7—610,2; (612,9) II. Maximum 571,7; III. Maximum 558,9 (schmale Streifen); IV. 538,5—529,6; (534,0) V. 511,5—495,1; (503,3) E. Abs. 434.

Reihenfolge der Intensität: I, IV, V, II, III.

c) Ätherlösung rötlich-violett. Salzsäurezahl ~ 20.

I. 661,0—639,1; (650,0) II. 605,8—596,0 (600,9) . . . 593,4—588,5; (590,9)

Digitized by Google

III. 553,7—539,2; IV. 522,9—501,7; V. Schatten, Maximum 485;
546,4 512,3
E. Abs. 432.

Reihenfolge der Intensität: I, IV, III, II, V.

Eisenkomplexsalz von Dioxy-mesoporphyrin.

0,1 g wird in wenig Eisessig gelöst und mit heißer NaCl-gesättigter Ferroacetatlösung versetzt. Die Komplexsalzbildung ist vollendet, wenn die Farbe der Lösung dunkelgrün ist. Infolge seiner außerordentlichen Löslichkeit und wegen zu geringen Materialeinsatzes konnte das Komplexsalz nicht krystallisiert erhalten werden. Die Lösung in Chloroform ist in dünner Schicht moosgrün, in dicker Schicht rötlichbraun mit grüner Fluorescenz.

Spektrum in Chloroform:

I. 648,0—639,5; II. 620,0 . . . 613,0—590,0 . . . 581,4;
643,7 601,5
III. 557,8—547,7; E. Abs. 476.
552,7

Reihenfolge der Intensität: II, I, III.

Bei Zugabe von Hydrazinhydrat tritt Aufhellung ein. Das entstehende Hämochromogenspektrum ist verwaschener.

Enteisenung. Das Eisensalz wird mit konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung 15 Minuten lang digeriert und das *Oxy-mesoporphyrin* mehrmals fraktioniert und aus Äther zur Krystallisation gebracht.

4,090 mg Subst.: 10,190 mg CO_2, 2,420 mg H_2O.
$C_{34}H_{38}N_4O_6$ (598,30) Ber.: C 68,19 H 6,40 Gef.: C 67,95 H 6,62.

Kupferkomplexsalz von Dioxymesoporphyrin.

Die Darstellung erfolgt wie üblich. Aus Chloroform-Methylalkohol erhält man lange, breite, blauschwarze, zuweilen zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmelzp. 278,5. Die Lösung in Chloroform ist tief blau gefärbt.

4,105, 5,060 mg Subst.: 9,490, 11,73 mg CO_2, 2,010, 2,91 mg H_2O, 0,513, 0,605 mg CuO. — 5,395 mg Subst.: 0,420 ccm N (21°, 720 mm).
$C_{34}H_{36}N_4O_6Cu$ (659,89)
Ber. C 61,84 H 5,50 N 8,49 Cu 9,63
$C_{34}H_{36}N_4O_5Cu$ (643,89)
Ber. C 63,37 H 5,64 N 8,70 Cu 9,87
Gef. „ 63,05, 63,22 „ 5,48, 6,43 „ 8,56 „ 9,98, 9,55.

Digitized by Google

Spektrum in Chloroform:

I. 633,1—606,6; II. verwaschener Schatten, Maximum etwa 569,9; 619,8

III. schwacher Schatten, Maximum etwa 513; E. Abs. 439.
Reihenfolge der Intensität: I, II, III.

Führt man das Kupferkomplexsalz mittels konz. Schwefelsäure in der Kälte wieder in das freie Porphyrin zurück, so resultiert ein Monoxy-mesoporphyrin, das nach Salzsäurezahl und Spektrum mit der Dioxy-Verbindung übereinstimmt. Es krystallisiert in langen, schräg abgeschnittenen, breiten Nadeln.

5,607 mg Subst.: 14,380 mg CO_2, 3,280 mg H_2O (0,010 mg Asche). — 3,625 mg Subst.: 0,304 ccm N (17°, 718 mm)

$C_{34}H_{38}N_4O_5$ (582,3)	Ber.	C 70,07	H 6,58	N 9,62
	Gef.	„ 69,95	„ 6,35	„ 9,33.

Dimethylester von Dioxy-mesoporphyrin.

a) *Mit Diazomethan.* Die Veresterung erfolgt mit Diazomethan in ätherischer Lösung. Das Diazomethan wird nach Vollendung der Reaktion durch Ausschütteln mit Essigsäure zerstört und der Ester in Äther zur Krystallisation stehengelassen. Es resultieren makroskopische, blauschwarze, watteähnliche Nadeln vom Schmelzp. 188°.

Spektroskopisch besteht keinerlei Unterschied gegenüber dem freien Dioxy-meso-Porphyrin. Die Methoxylbestimmung ergibt einwandfrei zwei Carboxylgruppen.

4,620 mg Subst.: 11,965 mg CO_2, 2,755 mg H_2O. — 2,751 mg Subst.: 0,235 ccm N (18°, 712 mm). — 3,715 mg Subst.: 2,87 mg AgJ (korr.).

$C_{36}H_{42}N_4O_6$ (626,3)	Ber.	C 68,97	H 6,76	N 8,94	OCH_3	9,90
$C_{36}H_{42}N_4O_5$ (610,3)	„	„ 70,78	„ 6,94	„ 9,18	„	10,16
	Gef.	„ 70,57	„ 6,67	„ 9,38	„	10,21.

Die Verseifung des Esters durch 3-stündiges Kochen mit 10-proc. NaOH ergab kein Ausgangsmaterial, sondern Monooxy-mesoporphyrin, was durch folgenden Reaktionszyklus bewiesen wird:

Die drei analysierten Präparate sind: a) Ausgangsmaterial, b) Methylester, c) Verseifungsprodukt.

4,005, 5,048, 4,837 mg Subst: 10,070, 12,995, 12,370 mg CO_2, 2,195, 3,170, 2,920 mg H_2O (Asche 0,010).

Digitized by Google

a) $C_{34}H_{38}N_4O_6$	Gef.	C 68,57	H 6,13
b) $C_{36}H_{42}N_4O_5$	,,	,, 70,21	,, 7,03
c) $C_{34}H_{38}N_4O_5$	,,	,, 69,94	,, 6,77.

b) *Mit Methylalkohol-HCl.* Der Ester wurde durch Sättigung der methylalkoholischen Lösung des Dioxy-mesoporphyrins mit Salzsäure in der Kälte dargestellt und aus Chloroform-Methylalkohol dreimal umkrystallisiert. Schmelzpunkt 181—182°. Lange blauschwarze Nadeln. Spektroskopisch besteht Identität mit dem Ausgangsmaterial.

4,605 mg Subst.: 11,710 mg CO_2, 2,860 mg H_2O. — 4,085 mg Subst.: 2,99 mg AgJ (korr.).

$C_{36}H_{42}N_4O_6$ (626,3)	Ber.	C 68,97	H 6,76	OCH_3 9,90
	Gef.	,, 69,34	,, 6,95	,, 9,67

Misch-Schmelzpunkt dieses Esters (b) mit Monoxy-mesoporphyrin-methylester (a):

a	Misch-Schmelzp.	b
186°	210—212°	181—182°

Kupferkomplexsalz des Dimethylesters.

Der Ester wurde in wenig Chloroform gelöst und heiß mit einer gesättigten methylalkoholischen Kupferacetatlösung versetzt, bis die Farbe nach grünblau umgeschlagen war. Beim Einengen krystallisierten glänzende, violettblaue Nadeln aus vom Schmelzp. 203°. Spektroskopisch besteht vollkommene Identität mit dem freien Kupfersalz.

5,007 mg Subst.: 11,720 mg CO_2, 2,585 mg H_2O, 0,607 mg CuO. — 3,031 mg Subst.: 0,235 ccm N (21°, 712 mm).

$C_{36}H_{40}N_4O_6Cu$ (687,9)	Ber.	C 62,80	H 5,86	N 8,15	Cu 9,24
$C_{36}H_{40}N_4O_5Cu$ (671,9)	,,	,, 64,29	,, 6,00	,, 8,34	,, 9,46
	Gef.	,, 63,84	,, 5,78	,, 8,43	,, 9,68.

Überführung von Dioxy-mesoporphyrin in Mesochlorin.

25 mg reines Dioxymesoporphyrin werden mit 25 ccm 5-proc. Natriumäthylat im Bombenrohr 3 Stunden auf 200 bis 210° erhitzt. Die ursprünglich smaragdgrüne Lösung hat sich fast vollkommen aufgehellt. Nach dem Ansäuern wird mit Äther aufgenommen und fraktioniert. Es resultiert neben Spuren von Mesoporphyrin in guter Ausbeute *Mesochlorin*, das nach Salzsäurezahl und Spektrum als solches charakterisiert wurde.

Digitized by Google

Derselbe Versuch wurde auch mit dem Dimethylester, also einem Monoxy-Derivat, gemacht und führte zum gleichen Resultat; Porphyrin war nicht nachweisbar.

Reduktion von Dioxy-mesoporphyrin mit Amalgam.

50 mg reines Material wurden in 100 ccm 1-proc. NaOH aufgeschwemmt und mit etwa 10 g 3-proc. Amalgam so lange geschüttelt, bis volle Entfärbung eingetreten war. Nach zweitägigem Durchleiten von Luft durch die alkalische Lösung wurde fraktioniert. Es ergaben sich in überaus schlechter Ausbeute nur Spuren eines mit Meso-porphyrin nach Salzsäurezahl und Spektrum identischen Porphyrins.

Die Reduktion mittels Jodwasserstoff-Eisessig nach der Vorschrift für Mesochlorin und auch in der Kälte lieferte kein Porphyrin. Die Prüfung auf Pyrrol war positiv. Dagegen ergaben sich Spuren von Porphyrin beim Erhitzen mit HBr-Eisessig im Bombenrohr auf 160 bzw. 210° während 3 Stunden.

Dioxy-mesoporphyrin und Ameisensäure.

20 mg reines Dioxymesoporphyrin wurden 24 Stunden mit 20 ccm Ameisensäure am Rückflußkühler gekocht. Die Prüfung auf Porphyrin war negativ. Das resultierende Produkt scheint auf Grund des Analysenresultats ein Monoxymesoporphyrin zu sein. Auch als man bei 160° im Bombenrohr erhitzte, bekam man kein Porphyrin.

4,180 mg Subst.: 10,610 mg CO_2, 2,490 mg H_2O. — 2,523 mg Subst.: 0,212 ccm N (18°, 723 mm).

$C_{34}H_{38}N_4O_6$ (598,3)	Ber.	C 68,19	H 6,40	N 9,36
$C_{34}H_{38}N_4O_5$ (582,3)	,,	,, 70,07	,, 6,58	,, 9,62
	Gef.	,, 69,23	,, 6,66	,, 9,37.

Acetylierungsversuch. 40 mg Dioxy-mesoporphyrin wurden mit 7 g Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konz. Schwefelsäure $^1/_4$ Stunde am Steigrohr gekocht. Nach mehrstündigem Stehen wird auf Eis gegossen, in Äther aufgenommen und zur Krystallisation stehen gelassen. Es resultieren kurze, blauschwarze Stäbchen. Schmelzpunkt oberhalb 300°. Spektroskopisch besteht Identität mit dem Ausgangsmaterial.

2,590 mg Subst.: 6,505 mg CO_2, 1,490 mg H_2O.

$C_{34}H_{38}N_4O_6$ (598,3) Ber. C 68,19 H 6,40 Gef. C 68,49 H 6,44.

Dioxy-mesoporphyrin und Hydroxylamin.

Kocht man Dioxy-mesoporphyrin oder seinen Dimethylester 24 Stunden lang in Pyridin-methylalkoholischer Lösung mit einem Überschuß von Hydroxylaminchlorhydrat und der äquivalenten Menge wasserfreier Soda, so resultieren beim Umkrystallisieren aus Chloroform-Methylalkohol blauschwarze Nadeln, beim Ester schräg abgeschnittene

Digitized by Google

Blättchen vom Schmelzp. 224—225°. Der Misch-Schmelzpunkt mit dem Dimethylester, der bei 190—191° schmilzt, ergibt keine Depression.

4,405 mg Subst.: 11,110 mg CO_2, 2,485 mg H_2O. — 2,785 mg Subst.: 0,266 ccm N (19°, 717 mm).

$C_{34}H_{32}N_5O_5$ (597,3)	Ber.	C 68,30	H 6,58	N 11,73
	Gef.	„ 68,78	„ 6,31	„ 10,56.

Dimethylester. 2,670 mg Subst.: 0,259 ccm N_2 (22°, 719 mm).

$C_{36}H_{43}N_5O_5$ (625,4) Ber. N 11,20 Gef. N 10,87.

Spektrum in Chloroform-Äther:

I. $\underbrace{662{,}6—650{,}9}_{656{,}7}$ . . . $\underbrace{644{,}1—640{,}4}_{642{,}2}$; II. Maximum 613,5; III. Maximum 595,5; IV. Maximum 584,4 (schwache Schatten); V. $\underbrace{536{,}5—530{,}9}_{533{,}7}$;

VI. $\underbrace{508{,}9—503{,}4}_{506{,}1}$ . . . $\underbrace{498{,}7—493{,}1}_{495{,}9}$; E. Abs. 426.

Reihenfolge der Intensität: I, V, VI.

Dioxy-mesoporphyrin und methylalkoholisches Kali.

7 mg reine Substanz wurden in 2,5 ccm Pyridin gelöst und nach Zugabe von 5 ccm 30-proc. methylalkoholischem Kali 10 Stunden im Druckrohr auf 150—155° erhitzt (entsprechend der Darstellung von Phylloporphyrin aus Phytochlorin e). Das entstehende Produkt ist vollkommen porphyrinfrei, sein Spektrum weist außer dem Spektrum des Ausgangsmaterials noch einen Rotstreifen bei 658,7 $\mu\mu$ auf.

Dieses Produkt wurde nun unter den gleichen Zusätzen erneut 14 Stunden auf 245—250° erhitzt. Die ätherische Lösung des resultierenden Körpers ist grün, sein Spektrum ist im Gesamthabitus vollkommen verschieden von dem des Ausgangsmaterials. Porphyrin ist keines entstanden.

Spektrum in Äther:

I. $\underbrace{646{,}7—639{,}6}_{643{,}1}$; II. verwaschen $\underbrace{620{,}1—608{,}7}_{614{,}4}$; III. verwaschen, Maximum 589,0; IV. Schatten 562,7; V. verwaschen 541,6; VI. sehr schwach, Maximum 483,7; E. Abs. 450,0.

Reihenfolge der Intensität: I, II, III, IV, V.

Bestimmung des aktiven Wasserstoffs von Dioxy-mesoporphyrin (a) und seinem Dimethylester (b).[1])

a) 0,0279 g Subst.: 1,6 ccm CH_4 (17°, 709 mm), entspr. 1,4 Atom H.

b) 0,0256 g Subst.: 1 ccm CH_4 (24°, 701 mm), entspr. 0,93 Atom H.

[1]) Diese Bestimmungen verdanken wir Herrn Rothemund.

Digitized by Google

Spektrum des Phyllingemischs in Äther (grüne Lösung):
I. 659,1—636,9 (648,0) . . .; II. verschwommen 626,3—619,2 (622,8) . . . 611,6;
III. 583,0—574,9 (578,9); IV. Schatten, Maximum 542,2; V. 526,2—522,0 (524,1);
VI. Doppelstreifen 504,0—483,5 (493,8); E. Abs. 432.

Reihenfolge der Intensität: I, II, VI, III, IV, V,

Entzieht man dem „Phyllin" sein Magnesium, so resultieren zwei vom Dioxy-mesoporphyrin spektroskopisch verschiedene Körper von folgenden Eigenschaften:

1. Ätherische Lösung rosarot, Salzsäurezahl etwa 3,5, salzsaure Lösung grasgrün.

Das Spektrum ist vollkommen identisch mit dem aus Mesoporphyrin in 50-proc. Schwefelsäure mittels Kaliumpersulfat erhaltenen Körper. (S. S. 14, b.)

2. Ätherische Lösung grün, Salzsäurezahl etwa 11. Spektrum in Äther:
I. 663,5—654,8 (659,1); II. 644,8—640,6 (642,7); III. 537,4—532,0 (534,7);
IV. 508,4—494,0 (501,2); V. Schatten, Maximum 473,5; E.-Abs. 440.

Reihenfolge der Intensität: I, II, III, IV, V.

Oxydationsprodukt von Ätioporphyrin I.

1 g Ätioporphyrin wird in 50 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und durch Kältemischung auf -5^0 abgekühlt. Man läßt nun durch einen Tropftrichter 20 ccm einer 3-proc. H_2O_2-Lösung langsam zutropfen, wobei die Temperatur des Gefäßes nicht über 2^0 steigen darf. Das Reaktionsgemisch bleibt noch 3 Minuten ohne Kühlung stehen und wird dann auf Eis gegossen. Das Ganze schüttet man dann in 1 Liter Äther und entfernt aus diesem durch Ausschütteln mit 3-proc. HCl unverändertes Ätioporphyrin. Aus dem Äther wird der Körper in 15-proc. HCl und aus dieser durch Verdünnen auf etwa 7 Proc. in neuen Äther zurückgetrieben. Der Äther wird nun mehrmals mit Wasser gewaschen, abgedampft und der Rückstand aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Längliche, rotbraune Rhomben. Ausbeute etwa 60 mg.

4,422 mg Subst.: 12,190 mg CO_2, 2,910 mg H_2O. — 2,660 mg Subst. 0,267 ccm N (19°, 720 mm).

Digitized by Google

$C_{32}H_{38}O_2N_4$	Ber.	C 75,25	H 7,51	N 10,97
	Gef.	„ 75,18	„ 7,36	„ 11,11.

Beim Vergleich des Spektrums des Dioxy-ätioporphyrins mit dem des Dioxy-mesoporphyrins ergab sich absolute Identität.

Reduktion von Mesochlorin mit Amalgam.

Einige Milligramm Mesochlorin wurden in alkalischer Lösung mit Amalgam bis zur vollkommenen Entfärbung der Lösung geschüttelt. Dann wurde längere Zeit Luft durchgeleitet, wobei momentane Grünfärbung eintritt. Die Aufarbeitung ergibt neben minimalen Porphyrinspuren in guter Ausbeute das Ausgangsmaterial zurück, bewiesen durch Übereinanderprojektion und Salzsäurezahl.

Mesochlorin und 3-proc. Hydroperoxyd bzw. Kaliumpersulfat.

Die tiefblaue Lösung von Mesochlorin in konz. Schwefelsäure verfärbt sich bei Zusatz von H_2O_2 sehr rasch nach Grün bis schmutzig Braungrün. Die Fraktionierung liefert neben Porphyrin, das nach Salzsäurezahl und Spektrum mit Mesoporphyrin identisch ist, einen Körper mit der Salzsäurezahl 12—13 von folgendem Spektrum: Ätherlösung rötlich mit grünem Stich.

I. $\underbrace{667{,}8—653{,}5}_{660{,}6}$ . . . $\underbrace{644{,}3—641{,}4}_{642{,}8}$; II. Schatten, Maximum 531,4;

III. $\underbrace{508{,}4—503{,}2}_{505{,}7}$ . . . $\underbrace{500{,}1—491{,}8}_{495{,}9}$; E. Abs. 424.

Intensitätsfolge: I, III, II.

Dioxy-mesoporphyrin scheint nicht zu entstehen.

Mesochlorin aus Hämin (Gebhardt).

0,1 g reines Hämin wird in 20 ccm Isoamylalkohol (Merck) suspendiert und mit 2 g Natrium in Wasserstoffatmosphäre während 20 Minuten zum Kochen erhitzt. Das Hämin löst sich mit roter Farbe auf; der Farbton ändert sich und nach 15 Minuten resultiert eine smaragdgrüne Lösung. Das Natrium geht bis auf Reste in Lösung. Diese werden durch Zugabe von Äthylalkohol, den man durch den Rückflußkühler auf die dunkelgrüne Lösung tropfen läßt, zersetzt. Nach dem Erkalten wird mit 10-proc. Salzsäure-Äthylalkohol-Gemisch angesäuert. Der Umschlag nach sauer zeigt sich durch Reinblaufärbung der Lösung an. Die blaue Lösung ist unempfindlich gegen Sauerstoff, während die grüne alkalische Lösung durch Schütteln mit Luft sofort einem Um-

Digitized by Google

schlag in Braunrot verfällt unter Rückbildung von Hämin. Die blaue Lösung gibt man in einen Scheidetrichter und überschichtet mit der 2—3-fachen Menge Äther. Die ätherische Lösung nimmt in der Durchsicht eine tiefrote Farbe an, in der Aufsicht fluoresciert sie stark nach orange. Durch Verdünnen mit Wasser — um die Salzsäure zu entfernen — erhält man zwei Schichten, eine ätherisch-amylalkoholische rote, die das Perhydro-chlorin, Chlorin, Eisenkomplexsalze und Spuren Porphyrin enthält und eine wäßrig-salzsaure untere Schicht, die durch entstandenes freies Mesoporphyrin ebenfalls rot gefärbt ist. Man zieht die ätherische Schicht nach mehrmaligem Durchwaschen mit Wasser mit 18-proc. Salzsäure aus, um von den Komplexsalzen zu trennen. Diese Lösung enthält den Perhydrokörper, freies Chlorin und Spuren von Porphyrin; sie wird auf 8 Proc. HCl verdünnt, dabei scheiden sich wiederum Äther und Amylalkohol aus, die abgetrennt werden.

Nach einmaligem Übertreiben über Äther in 10-proc. Salzsäure und nach dem Entfernen des gelösten Äthers durch Erhitzen auf 50° wird die Oxydation des Perhydrochlorins mit $FeCl_3$-Lösung durchgeführt. Die blauviolette Lösung geht dabei in ein tiefes Blattgrün über. In Äther geht das Chlorin als $FeCl_3$-Additionsverbindung mit rein violetter Farbe, die durch Wasser vollständig zerstört wird, hinein. Dabei schlägt die Farbe des Äthers in Grün um, während das Wasser durch $FeCl_3$ leicht gelb gefärbt wird. Die Reinigung des Chlorins erfolgt durch mehrmaliges Fraktionieren mit Äther und 8-proc. Salzsäure. Die Krystallisation des Chlorins erfolgte aus Äther, es resultieren tiefgrüne, schwach seidenglänzende Nädelchen, die sich zu Rosetten zusammengelagert haben. Das Chlorin ist in Petroläther fast vollkommen unlöslich, leicht löslich in Chloroform oder Aceton. Der Schmelzpunkt war nicht feststellbar.

3,982 mg Subst.: 10,510 mg CO_2, 2,440 mg H_2O.

$C_{34}H_{42}N_4O_4$	Ber.	C 71,54	H 7,42
$C_{34}H_{40}N_4O_4$	,,	,, 71,79	,, 7,09
	Gef.	,, 71,98	,, 6,86.

Digitized by Google

Spektroskopischer Befund in Äther:

I. 656,0—631,0; 643,5 II. 619,8—613,0; 616,4 III. 596,0—586,0; 591,0 IV. Schatten bei 543; V. 525,5—518,2; 521,8 VI. Doppelstreifen: 503—492,6; 497,8 490—478,5; 484,2

E. Abs. 434.

Intensität: I, VI, V, II, III, IV.

Alkali-Abbau des Chlorins.

Wenige Milligramm Chlorin wurden unter Rückfluß und unter Durchleiten von Luft mit konz. methylalkoholischer Kalilauge gekocht. Das blaue Kaliumkomplexsalz des Chlorins geht hierbei unter Verfärbung nach Braunrot in dasjenige des Porphyrins über. Nach Aufnahme in Salzsäure und mehrfachem Fraktionieren wird das ausgeflockte getrocknete Porphyrin mit methylalkoholischer Salzsäure verestert. Es ergab sich der Ester von Mesoporphyrin IX vom Schmelzp. 211°; Misch-Schmelzpunkt mit Mesoester 210,5°. Eine nicht veresterte Probe hatte ein mit Mesoporphyrin übereinstimmendes Spektrum.

Das aus Hämin entstandene Chlorin wurde weiterhin in konz. H_2SO_4 gelöst und nachdem vollkommene Lösung unter Tiefblaufärbung eingetreten war, wurde die gleiche Menge Oleum ohne Kühlung zugegeben. Fast sofort trat ein Farbwechsel nach Grün auf. Ausflocken und Umkrystallisieren aus Pyridin-Aceton ergab einen Körper, dessen Spektrum in Äther dem von *Mesorhodin* entsprach.

Spektrum in Äther:

I. 640,0—633,0; 636,5 II. 592—574,3; 583,1 III. 549,6—541; 545,3 IV. 517,4—505,0; 511,2

Reihenfolge der Intensität: I, IV, III, II.

Mesochlorin aus dem Eisenkomplexsalz von Tetramethylhämatoporphyrin.

Dieses Salz wurde denselben Bedingungen unterworfen wie Hämin. Der Verlauf der Reaktion entspricht vollkommen dem oben angegebenen.

Digitized by Google

4,669 mg Subst.: 12,230 mg CO_2, 2,810 mg H_2O. — 2,623 mg Subst.: 0,222 ccm N (20°, 723 mm).

$C_{34}H_{42}N_4O_4$	Ber.	C 71,54	H 7,42	N 9,82
$C_{34}H_{40}N_4O_4$	,,	,, 71,79	,, 7,09	,, 9,85
	Gef.	,, 71,44	,, 6,73	,, 9,54.

Spektroskopischer Befund in Äther:

I. 656,2—630,8; 643,4 II. 619,0—613,0; 616,0 III. 596,2—586,2; 591,2

IV. Schatten bei 543; V. 525—517,1; 521,0 VI. 501—491,6 . . . 477,0; 496,3

E. Abs. 433.

Reihenfolge der Intensität: I, VI, V, II, III, IV.

Der Alkali-Abbau des Chlorins führte zum Kaliumkomplexsalz des Mesoporphyrins, die Veresterung ergab einen Körper, der bei 211° schmolz und dessen Misch-Schmelzpunkt mit Mesoester keine Erniedrigung gab.

Reduktion von Protoporphyrin nach Busch.

Nachdem die Reduktion von Protoporphyrin mit Alkoholat nur Spuren von Chlorin ergeben hatte, wurde folgender Versuch angesetzt:

0,1 g Protoporphyrin wurde in einem Kochkolben in 30 ccm Alkohol gelöst, dazu wurden 10 ccm 10-proc. farbloses alkoholisches Kali, 3 g palladiniertes Calciumcarbonat (1 Proc.) und 10 Tropfen Hydrazinhydrat hinzugegeben; hierauf wurde die Flüssigkeit eine Stunde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Man filtrierte den Katalysator ab, engte die alkoholische Lösung ein und ließ über Nacht stehen. Es war dann das Kaliumsalz eines Porphyrins ausgefallen; dieses wurde nach Abfiltrieren in Salzsäure gelöst und in Äther getrieben. Sein Spektrum in Äther zeigte reines *Mesoporphyrin* an, der Misch-Schmelzpunkt des krystallisierten Esters mit reinem Mesoester gab keine Depression. Chlorin konnte auch nicht in Spuren festgestellt werden.

Digitized by Google

Zum Valenzproblem des fünfwertigen elektronegativen Phosphoratoms;

(1. Mitteilung)

von *Ludwig Anschütz* und *Fritz Wenger*.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingelaufen am 1. Juli 1930.)

Eine kürzlich erschienene Veröffentlichung von Ernst Bergmann und Alfred Bondi[1]) gibt uns Veranlassung, hier über einige Versuche zu berichten, deren Ergebnisse bisher nur in der Inaugural-Dissertation des einen von uns[2]) niedergelegt sind und die ursprünglich erst nach Sammlung von weiterem Material erörtert werden sollten.

Diese Versuche stellen eine Bearbeitung der Frage dar, die der eine von uns[3]) seinerzeit in der Schlußbetrachtung einer in diesen Annalen erschienenen Publikation aufgeworfen hat: „*Sind die Valenzen des 5 wertigen Phosphoratoms ungleichartig und räumlich gerichtet?*“ Für die Verbindungen vom Phosphoniumsalz-Typus hat Meisenheimer[4]) diese Frage durch überzeugende Versuche geklärt. Nach ihm unterscheidet sich die (räumlich nicht festgelegte) ionogene Valenz des fünfwertigen elektropositiven Phosphoratoms weitgehend von den vier anderen (tetraedrisch angeordneten) Valenzen. Für Verbindungen, die sich von Phosphor-Sauerstoff-Säuren mit 5 wertigem Zentralatom ableiten lassen, ist diese Frage noch nicht beantwortet. Es erscheint nicht völlig ausgeschlossen, daß die Antwort für die verschiedenen Typen von Verbindungen, die hierher zu rechnen sind, nicht gleichartig ausfallen wird. Solange dies

[1]) B. 63, 1158 (1930).

[2]) F. Wenger: „Studien an phosphorhaltigen Abkömmlingen von Phenolcarbonsäuren und von zweiwertigen Phenolen“, Marburg 1928.

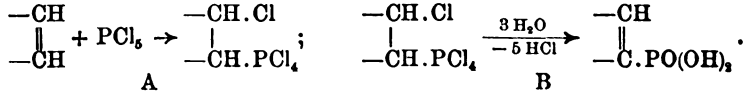
[3]) L. Anschütz, A. 454, 93 (1927).

[4]) Literatur, auch die Bearbeitung der analogen Stickstoffverbindungen umfassend: B. 41, 3966 (1908); 44, 356 (1911); A. 385, 117 (1911); 397, 273 f., s. besonders 283 (1913); 399, 371 (1913); 449, 188, 213 (1926).

Digitized by Google

jedoch nicht erwiesen ist, sollen sie als eine zusammengehörige Klasse den Phosphoniumverbindungen gegenübergestellt werden. Auch sei es gestattet, das in ihnen enthaltene Zentralatom, um das sich z. B. in den Phosphaten die übrigen Atome des Anions gruppieren, der Kürze wegen einfach als das fünfwertige elektronegative Phosphoratom zu bezeichnen.

Die Existenz von Verbindungen, wie sie die Phosphorpentahalogenide oder die Orthophosphorsäure-ester, $P(OAr)_5$, darstellen, legt die Vermutung nahe, daß die fünf Valenzen des elektronegativen Phosphoratoms gleichwertig seien; sie müßten dann auch in einer Ebene liegen, da eine gleichmäßige Verteilung im Raum unmöglich ist. Der Übergang von Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid scheint dagegen zwei Bindungen eine Sonderstellung zuzuweisen. Es gibt aber auch Reaktionen, die dazu anregen, die Anschauungen von Meisenheimer von dem elektropositiven auf das elektronegative Phosphoratom zu übertragen; es sind dies vor allem jene Vorgänge, bei denen das Phosphorpentachlorid unter Erhaltung der Gruppe $.PCl_4$ in Reaktion tritt. Hierher gehören z.B. die Umsetzungen dieses Reagenzes mit Salol[1]) und Salicoyl-chlorid[2]), die zu den Verbindungen $C_6H_5O_2C(1)C_6H_4(2)O.PCl_4$ und $ClOC(1)C_6H_4(2)O.PCl_4$ führen. E. Bergmann und A. Bondi, denen diese Reaktionen offenbar[3]) entgangen sind, teilen nun in ihrer eingangs zitierten Arbeit die interessante Beobachtung mit, daß Ansätze von PCl_5 mit gewissen ungesättigten Verbindungen (wie Inden, Styrol u. a. m.) nach längerem Stehen bei der Hydrolyse ungesättigte Phosphinsäuren liefern. Sie schließen daraus, daß sich Phosphorpentachlorid an die Äthylenlücke der genannten Substanzen in Form der Spaltstücke .Cl und $.PCl_4$ anzulagern vermag:



A B

[1]) A. Michaelis und W. Kerkhof, B. 31, 2172 (1898).
[2]) L. Anschütz, A. 454, 73 (1927).
[3]) Vgl. Anm. 8a ihrer Veröffentlichung.

Digitized by Google

Der Vorgang schlösse sich demnach in seiner ersten Phase (A) den oben genannten Beispielen an, mit dem Unterschiede jedoch, daß es sich hier um eine Anlagerungsreaktion handeln würde.

Von den vorstehend erörterten Annahmen hat der eine von uns[1]) derjenigen die meiste Wahrscheinlichkeit zugesprochen, nach der dem fünfwertigen elektronegativen Phosphoratom eine Valenzverteilung im Sinne von Meisenheimer zukommt. Auch wurden damals Versuche zur Prüfung dieser Frage angekündigt, über die in der vorliegenden Arbeit berichtet werden soll. E. Bergmann und A. Bondi vertreten im wesentlichen die gleiche Anschauung und glauben, durch ihre Versuche die Sonderstellung *eines* Chloratoms im Phosphorpentachlorid sowie die Gleichwertigkeit der vier anderen Chloratome nachgewiesen zu haben. Wir sind der Meinung, daß ihnen dieser Beweis nicht gelungen ist, weil bei dem fraglichen Vorgang (A) nur *ein* Chloratom wandern kann, was auch erfolgen würde, wenn die fünf Bindungen des Phosphorpentachlorids gleichwertig, jedoch genügend locker wären.[2]) Es fragt sich also nur noch, ob die Loslösung von mehr als einem Chloratom vom Phosphor unter Bedingungen möglich wäre, die den bei Reaktion (A) obwaltenden völlig entsprechen. Dies ist nicht der Fall, wie im folgenden gezeigt werden soll.

Zunächst ist die Möglichkeit zu berücksichtigen, daß sich zwei Chloratome im Sinne von Gleichung C vom Phosphor loslösen könnten:

$$\text{C} \qquad \begin{matrix} -\text{CH} \\ \| \\ -\text{CH} \end{matrix} + \text{PCl}_5 \longrightarrow \begin{matrix} -\text{CH.Cl} \\ | \\ -\text{CH.Cl} \end{matrix} + \text{PCl}_3$$

Dabei handelt es sich aber *nicht* um einen Ersatz von Chlor durch einen anderen Substituenten (wie im Falle A), sondern um die endgültige Abtrennung von Chlor unter

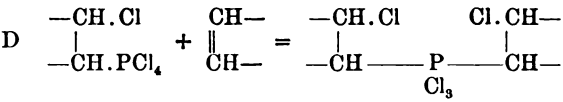
[1]) L. Anschütz, A. **454**, 94 (1927).

[2]) Ein Beispiel für einen derartigen Vorgang ist die Wanderung eines der vier gleichwertigen Chloratome des Tetrachlorkohlenstoffs bei dessen Anlagerung an Phenolate, der ersten Reaktionsphase bei der Bildung von Phenolcarbonsäuren.

Digitized by Google

Valenzwechsel des Phosphoratoms, also um einen durchaus andersartigen Vorgang.[1])

Immerhin besteht nach Ablauf von Vorgang A für ein zweites Chloratom die Möglichkeit, sich unter Austausch gegen einen anderen Substituenten bei einer sekundären Reaktion (D) vom Phosphor loszulösen:



Doch trägt das Phosphoratom nun einen organischen Rest, was von großem Einfluß auf die Reaktionsfähigkeit der vier Chloratome sein könnte, worauf später zu besprechende Beobachtungen an ähnlich gebauten Verbindungen, nämlich Orthophosphorsäure-ester-chloriden[2]) in der Tat hindeuten. Wenn also ein an Phosphor gebundenes Chloratom zu Vorgang A befähigt ist, eines der vier anderen Chloratome dagegen nicht[3]) zur Umsetzung D, so ist dies kein Beweis für eine Sonderstellung des reagierenden Atoms.

Auch der Schluß der genannten Autoren vom passiven Verhalten der am Phosphor verbleibenden vier Chloratome auf ihre Gleichwertigkeit scheint uns nicht zwingend; denn es wäre denkbar, daß diese Atome ungleichartig und doch in keinem Falle so locker gebunden wären, um sich zwecks Beteiligung an einem Additionsvorgang im Sinne von Gleichung D vom Phosphor loszulösen.

Der Weg, auf dem wir versucht haben, über Richtung und Natur der Valenzen des fünfwertigen elektronegativen Phosphoratoms Aufschluß zu erhalten, lief darauf hinaus,

[1]) Es kommt hinzu, daß nach Gleichung C verlaufende Reaktionen bisher nur bei Temperaturen beobachtet wurden, die hinreichen, um das Phosphorpentachlorid *thermisch* in Phosphortrichlorid und Chlor partiell zu spalten.

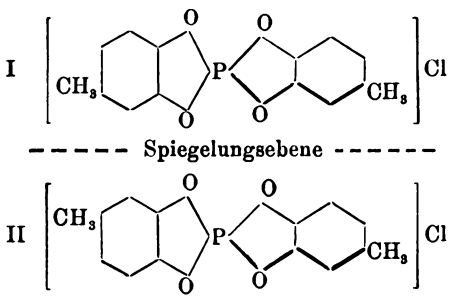
[2]) Hinsichtlich der hier angewandten Nomenklatur sei auf B. 59 2848, Anmerkung 1 (1926) verwiesen.

[3]) Daß sekundäre Reaktionen im Sinne von Gleichung D *nicht* eintreten, müßte übrigens erst sichergestellt werden, da die Ausbeute von E. Bergmann und A. Bondi im günstigsten Falle (beim Inden) nur etwa $^2/_3$ der theoretisch berechneten Menge an (roher) Phosphinsäure betrug.

Digitized by Google

für vier Bindungen den Nachweis tetraedrischer Anordnung zu erbringen. In welcher Weise dies durchführbar erschien, ist bereits früher[1]) programmatisch angedeutet worden: Es galt, zu zeigen, daß bei geeignet substituierten Orthophosphorsäure-Derivaten Spiranisomerie auftritt.

Als Ausgangsmaterial für unsere Versuche diente das *Di-homobrenzcatechyl-phosphor-monochlorid*, für das die folgenden beiden spiegelbildlichen, nicht deckbaren Formen (I und II) möglich erscheinen, sofern die von uns angenommene Valenzverteilung für das Zentralatom zutrifft.[2])



Wie wir diese Verbindung erhalten haben, ist aus dem nachstehenden Schema (E) ersichtlich.

$$\text{E}\quad \begin{matrix}(1)\,\text{OH}\\ \text{C}_6\text{H}_3\,(2)\,\text{OH}\\ (4)\,\text{CHO}\end{matrix} \xrightarrow{\text{Red.}} \begin{matrix}(1)\,\text{OH}\\ \text{C}_6\text{H}_3\,(2)\,\text{OH}\\ (4)\,\text{CH}_3\end{matrix} \xrightarrow{\text{PCl}_5} \text{I bzw. II.}$$

Den zu diesen Versuchen erforderlichen Protocatechualdehyd erhielten wir durch freundliche Vermittlung von Herrn Kollegen Krollpfeiffer als Geschenk von der *Vanillin-Fabrik* G. m. b. H., *Hamburg-Billbrook*, wofür auch an dieser Stelle herzlichst gedankt sei.

Der Nachweis, daß das Di-homobrenzcatechyl-phosphormonochlorid in spiegelbildlich isomeren Formen auftritt, schien am einfachsten in der Weise zu erbringen, daß man das Chlorid in die zugehörige Säure überführte und diese sodann mit einem optisch aktiven Pflanzenalkaloid kombinierte. Dieser Weg erwies sich jedoch als ungangbar, da es nicht gelang, die Hydrolyse des Chlorides in die ge-

[1]) Vgl. A. 454, 94 (1927).

[2]) Auch wenn das *Chloratom* durch eine „*tetraedrische*" Valenz an das Phosphoratom gebunden wäre, würde das Molekül asymmetrisch sein.

Digitized by Google

wünschte Bahn zu lenken. Wir suchten daher, die Spaltung dieses Körpers durch Veresterung mit einem optisch aktiven Alkohol zu erreichen. Als solcher kam Menthol zur Anwendung. In der Tat gelangten wir auf diese Weise zu einem optisch aktiven Derivat des Chlorides; denn der so erhaltene Menthyl-ester zeigte, in absolutem Alkohol gelöst, eine spezifische Drehung von etwa — 18°, während Menthol selbst im gleichen Lösungsmittel eine solche von etwa — 50° aufweist. Leider war der Menthyl-ester in allen Lösungsmitteln so leicht löslich, daß eine Zerlegung in die Ester der Antipoden durch fraktionierte Krystallisation aussichtslos erschien. Selbst die Gewinnung verschieden stark drehender Präparate durch fraktionierte Extraktion hat uns nicht gelingen wollen.

Eine Entscheidung über das Auftreten von Spiegelbild-Isomerie beim Di-homobrenzcatechyl-phosphor-monochlorid haben diese Versuche also nicht erbracht. Dies hat vielleicht seinen Grund darin, daß die Annahme der tetraedrischen Valenzverteilung des Zentralatoms irrig ist. Haben doch auch die ersten Versuche zum Nachweis der Ungleichartigkeit der fünf Valenzen des elektronegativen Phosphoratoms, die von Meisenheimer[1]) stammen, nicht zum Ziel geführt. Auch sind in neuester Zeit H. Gall und J. Schüppen[2]), gestützt auf interessante Versuche, dafür eingetreten, daß die Halogenatome der Phosphorpentahalogenide in einer Ebene um das Zentralatom angeordnet sind. Mit dieser Möglichkeit muß man unseres Erachtens jetzt ernstlich rechnen; immerhin halten wir es für wahrscheinlicher, daß die experimentellen Schwierigkeiten, die sich unseren Versuchen in den Weg stellten, uns bisher nicht zu dem gesuchten Ergebnis kommen ließen.

In dieser Überzeugung haben wir bereits seinerzeit andere substituierte Brenzcatechine zu unseren Versuchen herangezogen, und zwar das 3-Nitro-brenzcatechin, das 4-Nitro-brenzcatechin, das 3,5-Dinitro-brenzcatechin und das 3,4-Benzo-brenzcatechin. Letztere Verbindung erhielten wir durch Reduktion von β-Naphthochinon, das uns durch gütige Vermittlung von Herrn Direktor Dr. Kränzlein von der *I.G. Farbenindustrie* A.-G., Werk *Höchst*, zur Verfügung gestellt wurde,

[1]) A. 397, 298 (1913). [2]) B. 63, 482 (1930).

Digitized by Google

wofür wir auch an dieser Stelle ergebenst danken möchten. Alle zuletzt genannten substituierten Brenzcatechine haben sich leider als ungeeignet für unsere Zwecke erwiesen. So sind wir denn über Tastversuche mit diesen Substanzen nicht hinausgelangt.

Weitere Versuche, bei denen vor allem andere optisch aktive Alkohole zur Verwendung kommen sollen, sind bereits in Angriff genommen. Wir bitten daher die Herren Fachgenossen, uns dieses Arbeitsgebiet noch für einige Zeit zu überlassen.

Zum Schluß sei noch kurz über die bereits erwähnten Beobachtungen berichtet, die im Hinblick auf die Beeinflussung an Phosphor gebundener Chloratome durch andere Substituenten Interesse verdienen. Wir fanden, daß Phosphorpentachlorid auf Homobrenzcatechin wesentlich anders einwirkt als auf Brenzcatechin. Aus dem niederen Homologen ist bei dieser Reaktion unschwer das Brenzcatechyl-phosphor-trichlorid (III) zu erhalten.[1]) Zum Homobrenzcatechyl-phosphor-trichlorid (IV) konnten wir dagegen auf diesem Wege nicht gelangen.

III. $C_6H_4\begin{matrix}(1)O\\(2)O\end{matrix}\!\!>PCl_3$ IV. $CH_3(4)C_6H_3\begin{matrix}(1)O\\(2)O\end{matrix}\!\!>PCl_3$

Die Ursache, warum sich die Umsetzung von Phosphorpentachlorid mit Homobrenzcatechin zur Gewinnung des Homobrenzcatechyl-phosphor-trichlorides nicht eignet, ist darin zu suchen, daß sich letztere Verbindung sofort nach ihrer Entstehung mit noch unverändertem Homobrenzcatechin zu Di-homobrenzcatechyl-phosphor-monochlorid (I und II) kondensiert, welches bei dieser Reaktion in reichlicher Menge erhalten wird.

Auf dem durch Schema F dargestellten Wege kann das Homobrenzcatechyl-phosphor-trichlorid dagegen leicht gewonnen werden.

$$CH_3.C_6H_3\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\xrightarrow{PCl_3} CH_3.C_6H_3\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!>PCl \xrightarrow{Cl_2} CH_3.C_6H_3\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!>PCl_3$$

F

Es liegt nahe, das verschiedene Verhalten der beiden Esterchloride III und IV darauf zurückzuführen, daß die Chloratome des Brenzcatechyl-phosphor-trichlorides weniger reaktionsfähig sind als diejenigen des Homobrenzcatechyl-phosphor-trichlorides. Bestimmtes hierüber ließe sich jedoch erst nach einer eingehenderen Untersuchung dieser Verhältnisse aussagen.

Versuche.

Homobrenzcatechin.

Granuliertes Zink bedeckt man in einem geräumigen Kolben einige Stunden mit einer 5-proc. Sublimatlösung. Hierauf gießt man

[1]) L. Anschütz u. W. Broeker, B. **59**, 2848 (1926); A. **454**, 87f., 109f. (1927).

Digitized by Google

diese ab und setzt, ohne das Zink auszuwaschen, den möglichst fein pulverisierten Protocatechualdehyd sowie Salzsäure hinzu. Man verwendet 5 mal so viel Zink als Substanz und die 20 fache Menge Salzsäure, die man durch Verdünnen der üblichen konz. Säure mit dem gleichen Volumen Wasser bereitet. Diesen Ansatz läßt man 1—2 Tage stehen[1]) und erhitzt *dann erst* unter Rückfluß zu lebhaftem Sieden, bis sich (nach etwa 15 Stunden) die Reduktion vollzogen hat. Nach dem Erkalten wird ausgeäthert, der ätherische Auszug über frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet, worauf man den Äther verjagt und den Rückstand im Vakuum destilliert.[2]) In unserem Falle hinterblieb hierbei eine größere Menge von braunen harzigen Massen, die dem technischen Ausgangsmaterial entstammten. Eine erneute Minderdruck-Destillation lieferte völlig reines Homobrenzcatechin, das unter 11 mm Druck bei 130° (Badtemperatur 160°) siedete und den in der Literatur[3]) angegebenen Schmelzpunkt von 65° zeigte.

Di-homobrenzcatechyl-phosphor-monochlorid (I und II).

25 g Homobrenzcatechin wurden in 75 ccm absolutem Äther gelöst und im Verlauf von etwa 2 Stunden tropfenweise zu einer Suspension von 21 g Phosphorpentachlorid in 25 ccm absolutem Äther gegeben. Nach etwa 15 Minuten trübte sich die über dem Phosphorpentachlorid stehende Ätherschicht und kurze Zeit später schieden sich die ersten Krystalle aus. Gegen Ende der Reaktion hatte sich der gesamte Kolbeninhalt in einen dicken Brei verwandelt, der unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt wurde. Nach dem Waschen mit Äther wurde der Körper sofort analysiert, da er im höchsten Grade wasserempfindlich ist.

0,1545 g Subst.: 0,0718 g AgCl. — 0,2407 g Subst.: 0,0861 g $Mg_2P_2O_7$.
$C_{14}H_{12}O_4ClP$ Ber. Cl 11,4 P 10,0 Gef. Cl 11,5 P 10,0.

Mol.-Gew.-Best. (kryoskopisch in Benzol):

$K = 5140$, P = 15,02 g I. $p = 0{,}1276$ g, $\Delta = 0{,}135°$
II. $p = 0{,}2213$ g, $\Delta = 0{,}221°$.
$C_{14}H_{12}O_4ClP$ Ber. M 311 Gef. M I. 323, II. 343.

---

[1]) Dies ist für die Ausbeute bei Reduktionen nach Clemmensen oft von großer Bedeutung, wie F. Krollpfeiffer und W. Schäfer, B. 56, 624 (1923) fanden.

[2]) Die Angaben dieser Vorschrift entnahmen wir im wesentlichen der Inaugural-Dissertation von Franz Wieners: „Zur Kenntnis der Friesschen Verschiebung", Marburg, 1925, S. 35.

[3]) O. de Vries, R. 28, 278 (1909); C. 1909, II, 979.

Digitized by Google

Di-(4-methyl-1,2-phenylen)-menthyl-orthophosphat, $(CH_3.C_6H_3O_2:)_2P.OC_{10}H_{19}$.

Die Darstellung dieser Verbindung gelingt nur dann in befriedigender Weise, wenn man das als Ausgangsmaterial dienende Di-homobrenzcatechyl-phosphor-monochlorid frisch darstellt (wobei man die theoretisch erforderlichen Mengen von Homobrenzcatechin und Phosphorpentachlorid genau einhalte) und, ohne es zu isolieren, in ätherischer Suspension, wie erhalten, gleich weiter verarbeitet. Das Menthol wird in absolutem Äther gelöst, allmählich hinzugegeben, wobei sich Chlorwasserstoff abspaltet und schließlich eine klare gelbliche Flüssigkeit erhalten wird. Nun verjagt man den Äther durch Evakuieren bei gewöhnlicher Temperatur und saugt zuletzt durch die Kapillare so lange einen trocknen Luftstrom durch die hinterbliebene Flüssigkeit, bis diese nicht mehr nach Chlorwasserstoff riecht. Das so erhaltene Reaktionsprodukt ist, wenn auch nur sehr schwierig, in krystallisierten Zustand überführbar. Das Temperatur-Optimum für die Krystallisation liegt nach unseren Beobachtungen etwas oberhalb 30°. Wir erhielten den Körper nach 3 Tagen in völlig krystallisierter Form. Die hellgelbe Substanz, die wegen ihrer großen Löslichkeit nicht weiter gereinigt werden konnte, schmolz unscharf zwischen 65 und 70°. Die erhaltenen Analysenwerte lassen jedoch keinen Zweifel an ihrer Zusammensetzung.

0,1935 g Subst.: 0,4692 g CO_2, 0,1260 g H_2O. — 0,1258 g Subst: 0,3084 g CO_2, 0,0839 g H_2O. — 0,1880 g Subst.: 0,0504 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_{24}H_{31}O_5P$	Ber.	C 66,9	H 7,3	P 7,2
	Gef.	„ 66,1, 66,9	„ 7,3, 7,5	„ 7,5.

Mol.-Gew.-Best. (kryoskopisch in Benzol):

$K = 5140$,	$P = 11{,}75$ g,	I. $p = 0{,}2980$ g,	$\Delta = 0{,}324°$
		II. $p = 0{,}4180$ g,	$\Delta = 0{,}474°$.

$C_{24}H_{31}O_5P$	Ber. M 430	Gef. M	I. 402, II. 386.

Spaltungsversuche.

Wegen der ungewöhnlich großen Löslichkeit der Substanz wurde ihre Zerlegung durch fraktionierte Extraktion versucht. Wir verfuhren dabei folgendermaßen:

Das Di-(4-methyl-1,2-phenylen)-menthyl-orthophosphat wurde in verschiedenen Proben

1. in absolutem Alkohol gelöst; 2. mit eiskaltem absolutem Alkohol 3 Minuten extrahiert; 3. wurde der bei dem zweiten Versuch hinterbliebene Rest in absolutem Alkohol gelöst.

Nun bestimmte man die spezifischen Drehungen der drei Lösungen, deren Konzentration, soweit nicht bekannt, durch Verdampfen des in einem abgemessenen Anteil enthaltenen Alkohols unter vermindertem Druck und Wägung des Rückstandes festgestellt wurde. Es ergaben

Digitized by Google

sich folgende Werte, die bei 22—24° und, soweit nichts Besonderes bemerkt ist, im 1 dm-Rohr ermittelt sind:

1. *Alkoholische Lösung.*

2,5456 g Subst. in Alkohol zu 25 ccm gelöst:

$\alpha_D = -1{,}81°$, $[\alpha]_D = -17{,}8°$, $[M]_D = -76°$.

2 dm-Rohr, sonst wie oben:

$\alpha_D = -3{,}41°$, $[\alpha]_D = -16{,}7°$, $[M]_D = -72°$.

2. Alkoholische Auszüge.

a) 4,1430 g Subst., mit eiskaltem Alkohol zu 25 ccm überschichtet; 1,1202 g Subst., aus 10 ccm alkoholischem Auszug zurückgewonnen:

$\alpha_D = -2{,}01°$, $[\alpha]_D = -17{,}9°$, $[M]_D = -77°$.

b) 6,3887 g Subst., mit eiskaltem Alkohol zu 25 ccm überschichtet; 1,4180 g Subst., aus 10 ccm alkoholischem Auszug zurückgewonnen:

$\alpha_D = -2{,}69°$, $[\alpha]_D = -19{,}0°$, $[M]_D = -82°$.

3. *Lösungen der Extraktionsrückstände.*

a) 2,0150 g Subst., aus 10 ccm alkoholischer Lösung des Extraktionsrückstandes von Versuch 2a zurückgewonnen:

$\alpha_D = -3{,}59°$, $[\alpha]_D = -17{,}8°$, $[M]_D = -77°$.

b) 1,4440 g Subst., ebenso von Versuch 2b.

$\alpha_D = -2{,}71°$, $[\alpha]_D = -18{,}8°$, $[M]_D = -81°$.

Die verhältnismäßig großen Abweichungen analoger Werte unter den vorstehenden Zahlen dürften auf mehr oder minder weit fortgeschrittene hydrolytische Zersetzung des äußerst wasserempfindlichen Esters zurückzuführen sein.[1]) Andererseits ist der verhältnismäßig guten Übereinstimmung der gewonnenen Auszüge und Rückstandslösungen hinsichtlich optischer Aktivität zu entnehmen, daß die beabsichtigte Zerlegung nicht gelungen ist.

Homobrenzcatechyl-phosphor-monochlorid, $CH_3.C_6H_3O_2:P.Cl$.

Zu 25 g Phosphortrichlorid gab man im Verlauf von 2 Stunden eine Lösung von 25 g Homobrenzcatechin in 75 ccm absolutem Äther. Nachdem die gesamte Lösung hinzugetropft war, wurde bis zum Aufhören der Chlorwasserstoff-Entwicklung erhitzt. Hierauf verjagte man den Äther und unterwarf den hinterbliebenen Rückstand der Vakuumdestillation. Nach einem geringfügigen Vorlauf von unverbrauchtem Phosphortrichlorid ging als Hauptfraktion unter 11 mm Druck bei 102° (Badtemp. 132°) das Homobrenzcatechyl-phosphor-monochlorid als wasser-

[1]) Umesterung durch den als Lösungsmittel verwendeten Alkohol darf dagegen auf Grund von Versuchen, über die später berichtet werden wird, als ziemlich ausgeschlossen gelten.

Digitized by Google

helle, stark lichtbrechende Flüssigkeit über, die beim Abkühlen mit Äther-Kohlensäure-Kältemischung zu einem Krystallaggregat vom Schmelzp. 22—24° erstarrte. Ausbeute 19 g (50 Proc. d. Th.).

0,1402 g Subst.: 0,1098 g AgCl. — 0,1172 g Subst.: 0,0702 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_7H_6O_2ClP$ Ber. Cl 18,8 P 16,5 Gef. Cl 19,4 P 16,7.

Die neue Verbindung ähnelt sehr dem niederen Homologen.[1])

Als Nebenprodukt der Umsetzung von Homobrenzcatechin mit Phosphortrichlorid erhält man bei der Vakuumdestillation in beträchtlicher Menge ein Öl vom Siedep.$_{11}$ 265° (Badtemp. 325°), in dem das 4-Methyl-1,2-phenylen-phosphit vorliegen dürfte.

Homobrenzcatechyl-phosphor-trichlorid (IV).

Durch eine Lösung von Homobrenzcatechyl-phosphor-monochlorid (4 g) in absolutem Äther (10 ccm) leitet man aufs schärfste getrocknetes Chlorgas. Der Versuch wird unterbrochen, wenn die mit Eis gekühlte Lösung kein Chlor mehr absorbiert, worauf man den Äther verjagt und den Rückstand im Vakuum destilliert. Dabei geht das Reaktionsprodukt unter 11 mm Druck bei 158° (Badtemp. 180°) über. Im Gegensatz zum niederen Homologen[2]) stellt diese Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur eine Flüssigkeit dar, die jenes an Wasserempfindlichkeit, wenn möglich, noch übertrifft. Ausbeute an reinem Produkt: 3,5 g (64 Proc. d. Th.).

0,1400 g Subst.: 0,2346 g AgCl. — 0,1830 g Subst.: 0,0736 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_7H_6O_2Cl_3P$ Ber. Cl 41,0 P 12,0 Gef. Cl 41,5 P 12,1.

Homobrenzcatechyl-phosphor-thiochlorid,

$$CH_3(4)C_6H_3\begin{matrix}(1)\,O\\(2)\,O\end{matrix}\!\!>PClS.$$

Homobrenzcatechyl-phosphor-monochlorid erhitzt man mit der berechneten Menge Schwefel etwa 5—10 Min. auf 190°. Die Addition ist beendet, wenn der Ansatz beim Erkalten keinen Schwefel mehr abscheidet. Das Reaktionsprodukt unterwirft man der Vakuumdestillation und erhält das Thiochlorid unter 11 mm Druck bei 142—143° (Badtemp. 185°) als stark lichtbrechende Flüssigkeit. Verglichen mit den bisher beschriebenen Homobrenzcatechin-Derivaten ist das Thiochlorid wenig wasserempfindlich.

0,1893 g Subst.: 0,1256 g AgCl, 0,2045 g $BaSO_4$, 0,0971 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_7H_6O_2ClSP$	Ber.	Cl 16,1	S 14,5	P 14,1
	Gef.	„ 16,4	„ 14,8	„ 14,3.

[1]) W. Knauer, B. 27, 2569 (1894); L. Anschütz u. W. Broeker, B. 61, 1267 (1928).

[2]) L. Anschütz u. W. Broeker, A. 454, 109 (1927).

Digitized by Google

[Mitteilungen aus dem Chem. Laboratorium der Bayr. Akademie der Wissenschaften zu München.]

Zur Kenntnis der Sterine der Hefe. II;

von *Heinrich Wieland* und *G. A. C. Gough.*

Mit 2 Figuren im Text.

(Eingelaufen am 27. Juli 1930.)

Die von dem einen von uns in Gemeinschaft mit M. Asano[1]) begonnene systematische Untersuchung über die Bestandteile des Steringemisches, das in den Mutterlaugen der technischen Gewinnung von Ergosterin aus Hefe enthalten ist, erfährt hier ihre Fortsetzung.

Diese Arbeit hat rein beschreibenden Charakter. Sie setzt sich zum Ziel, durch chemische Methoden zu isolieren und zu charakterisieren, was der Hefepilz an Sterinen aufbaut und in seinem Stoffwechsel umsetzt. Wenn man weiter in die Erkenntnis der biologischen Funktion der Sterine, die auf Grund der neueren Untersuchungen von chemischer und medizinischer Seite eine bedeutende ist, eindringen will, müssen zuerst die stofflichen Unterlagen durch Isolierung und Beschreibung möglichst vieler Einzelindividuen geschaffen werden. Man wird dann später die konstitutionellen Zusammenhänge herstellen können und aus ihnen wird sich sicherlich ein Einblick in die physiologischen Beziehungen ergeben. Es hat den Anschein, als ob die synthetische Leistung der Zelle, insbesondere der Hefezelle, gerade auf dem vorliegenden Gebiet von nicht geringerer Mannigfaltigkeit sei als etwa auf dem der Aminosäuren oder der Kohlehydrate, wobei sich freilich die zahlreichen Variationen hauptsächlich auf dem Grundgerüst des tetracyclischen Kohlenwasserstoffs $C_{27}H_{48}$ abspielen.

Im Ausgangsmaterial sind wir festgelegt auf die Nebenprodukte des technischen Prozesses. Es sind dies die teils krystallinischen, teils zähharzigen Inhalte von Lösungen, aus denen das in der Hefe bei weitem vorherrschende Sterin,

[1]) A. 473, 300 (1929).

Digitized by Google

das Ergosterin, abgeschieden ist. Wenn diese Rückstände oberhalb von etwa 120° schmelzen, enthalten sie noch viel *Ergosterin*, liegt der Schmelzpunkt niedriger, so überwiegt das zweithäufigste Hefesterin, das *Zymosterin*, dessen Reindarstellung in der ersten Mitteilung beschrieben ist. Die übrigen Sterine sind in weit geringerer Menge vorhanden und ihre Scheidung ist so verlustreich, daß sie stets nur in spärlicher Ausbeute gewonnen werden können. Aus diesem Grunde kann die Beschreibung der isolierten Substanzen keine abschließende sein.

Es ist nicht möglich, die jeweils bearbeitete Fraktion von Mutterlaugen genau zu definieren und dadurch wird die Nachbearbeitung der gewonnenen Ergebnisse durch andere — und auch durch uns selbst — außerordentlich erschwert. So haben wir in der vorliegenden Untersuchung, in der niedrig schmelzende und harzige Anteile von Mutterlaugen bearbeitet sind, keines von den drei neuen Sterinen Ascosterin, Fäcosterin und Neosterin wiedergefunden. Dagegen wurden zwei weitere Sterine, wie wir glauben, in reinem, einheitlichem Zustand isoliert. Für zwei andere, deren eines durch seine große Unbeständigkeit auffällt, ist diese Sicherheit noch nicht voll erreicht.

Es muß erwähnt werden, daß keine Aussage darüber gemacht werden kann, ob die aus dem „Unverseifbaren" von Hefe-Fett und -Lipoiden isolierten Sterine genuine Produkte der Zelle sind. Es ist möglich, daß sie ursprünglich als Ester vorlagen, auch kann man eine umlagernde Wirkung des Alkalis bei der Verseifung nicht als ausgeschlossen betrachten.

Das zuerst zu beschreibende von den neuen Sterinen — wir nennen es *Episterin* — wurde aus einer harzigen Rückstandsfraktion über sein gut krystallisiertes Benzoat von Ergosterin und Zymosterin abgetrennt. Es schmilzt bei 135—136° und hat den Drehwert + 6,2°. Nach den Analysenzahlen für Benzoat und freies Sterin ist Episterin mit Zymosterin isomer, hat also zwei Doppelbindungen. Als Kriterium der Reinheit wurde wie früher die Konstanz von Schmelzpunkt und Drehung nach wiederholter Umkrystallisation der Präparate angesehen, verbunden mit dem Ergebnis der Re-benzoylierung des ana-

Digitized by Google

lysenreinen Sterins, bei der die zuerst erhaltenen Konstanten genau wiedergefunden werden. Wenn man an das zähe Zusammenkrystallisieren von Ergosterin mit Cholesterin denkt, wird man freilich mit der Bewertung dieser Diagnose vorsichtig sein müssen.

Die Farbreaktionen — vgl. S. 49 — sind nicht die intensiven von Ergosterin, sondern gleichen mehr denen von Zymosterin, besonders aber von Fäco- und Ascosterin, den beiden einfach ungesättigten Sterinen, denen vielleicht das doppelt ungesättigte Episterin zugehört.

Das nächste der hier zu beschreibenden neuen Sterine wurde aus den gleichen Rückständen gewonnen. Man beobachtete, daß aus einer Mutterlauge neben den leicht erkennbaren langen Nadeln von Ergosterin-benzoat unregelmäßige Platten herausgekommen waren. Ihre Abtrennung und weitere Reinigung führte zu dem reinen, auffallend hoch — bei 180—182° — schmelzenden Benzoat eines Sterins vom Schmelzp. 157—159° und dem Drehwert $-8{,}1°$.

Dieses „*Anasterin*" ist wahrscheinlich auch zweifach ungesättigt. Die Farbreaktion nach Tortelli-Jaffe fällt bei den beiden Sterinen schwach positiv aus. Diejenige mit Trichloressigsäure nach Rosenheim, die dem Ergosterin zukommt, bleibt dagegen negativ.

Das dritte zu beschreibende Sterin, das wegen seines niedrigen Schmelzpunktes als *Hyposterin* bezeichnet sei, wurde aus dunklen schmierigen Restlaugen eines krystallisierten Rückstandes (Schmelzpunkt etwa 105°) erhalten. Aus ihnen ließ sich durch Lösungsmittel nichts Krystallisierbares beseitigen, auch die Benzoylierung führte nicht zum Ziel. Erst als das Material einer nochmaligen Verseifung mit alkoholischem Kali unterworfen war, die dunkle harzige Säuren abzuscheiden erlaubte, glückte die Veresterung mit p-Nitrobenzoylchlorid. Ein in geringer Menge anfallendes Nitrobenzoat ließ sich durch mehrfache Krystallisation so weit reinigen, daß es, der erwähnten Anforderung entsprechend, aus seinem durch Verseifung gewonnenen Sterin mit unverändertem Schmelzpunkt wieder hergestellt werden konnte. Hyposterin schmilzt bei 100—102° und zeigt eine außer-

Digitized by Google

gewöhnliche Unbeständigkeit. Schon beim Trocknen bei 60° und bei Ausschluß von Luft wird es, ohne an Gewicht zu verlieren, intensiv gelb. Die Molekel Krystallwasser, die Hyposterin gleich anderen Sterinen gebunden enthält, läßt sich nicht ohne Zersetzung der Substanz wegnehmen.

Auch beim Aufbewahren im verschlossenen luftfreien Röhrchen hält sich die Substanz nur wenige Tage unverändert. Nach dieser Zeit wird sie gelb und klebrig. Diese Unbeständigkeit des Hyposterins läßt den Schluß zu, daß es in *alten* Rückständen aus Ergosterin-Mutterlaugen nicht mehr enthalten sein kann, daß man ganz frisches Material zu seiner Gewinnung benutzen muß. So ist auch die direkte Nitrobenzoylierung unserer Rückstände ergebnislos gewesen und es ist sehr wahrscheinlich, daß es in ihnen in der haltbareren Form eines Esters konserviert war.

In den Eigenschaften erinnert Hyposterin an das von Windaus und Linsert[1]) beschriebene, vierfach ungesättigte Dehydro-ergosterin, das jedoch viel höher schmilzt und auch eine andere Zusammensetzung hat. Wir können nicht mit aller Bestimmtheit entscheiden, ob im Hyposterin 2 oder 3 Doppelbindungen vorhanden sind; die Analysen und die Eigenschaften sprechen mehr für die Isomerie mit Ergosterin. Das neue Sterin ist noch durch sein Benzoylderivat gekennzeichnet worden, außerdem haben wir es katalytisch in ein nicht mehr zersetzliches Hydroprodukt übergeführt. Es ist nicht ohne Interesse und deutet vielleicht auf Beziehungen, daß Benzoat und Nitrobenzoat, ebenso wie Zymosterinbenzoat, *trübe* Schmelzen geben, die sich bei höherer Temperatur mit einem Mal klären. Hyposterin dreht gleich dem Zymosterin (und Episterin) nach rechts ($[\alpha]_D^{20} = +12{,}5^0$). Es gibt starke Tortelli-Jaffe-Reaktion, die dem reinsten Zymosterin fehlt. Mit $SbCl_3$ erhält man einen schmutzigroten Niederschlag, der bald braun wird.

Nachdem von Wieland und Asano[2]) und fast gleichzeitig von Reindel[3]) und Weickmann das Zymosterin in reinem Zustand beschrieben ist, gelingt es mit der Isolierung

[1]) A. **465**, 158 (1928).
[2]) A. **473**, 305 (1929).
[3]) A. **475**, 86 (1929).

Digitized by Google

des Hyposterins, Unterschiede aufzuklären, die zwischen den Beobachtungen früherer Autoren und der Kennzeichnung der reinen Verbindung bestehen. Diese Unterschiede liegen im Drehwert, der von Ida Smedley-Mac Lean mit + 34° (Hg-Linie), von Häussler und Brauchli für die *D*-Linie mit + 44° angegeben wird, während die zuvor zitierten Autoren $[\alpha]_D = + 47{,}3°$ und + 49° finden. Ferner schreiben die Basler Chemiker dem Zymosterin positive Tortelli-Jaffe-Reaktion zu. Diese Differenzen könnten an sich auf eine Beimengung von Ergosterin zurückgeführt werden, dessen Drehwert — 133° beträgt und das starke Tortelli-Jaffe-Färbung gibt. Aber eine andere Erscheinung macht diese Annahme wenig wahrscheinlich. Ein mir von befreundeter Seite zugesandtes Zymosterin-Präparat, das frisch bereitet ein $[\alpha]_D = + 43°$ besaß, zeigte wenige Wochen nach der Darstellung deutliche Zeichen der Zersetzung; es war hellgelb und klebrig geworden. Dieselbe Beobachtung scheint auch Frau Smedley-Mac Lean gemacht zu haben, denn sie teilt mir freundlicherweise mit, daß nach ihrer Erfahrung Zymosterin viel zersetzlicher sei als Ergosterin. Unser früheres, über das Benzoat isolierte Präparat von Zymosterin ist aber heute, nach $1^1/_2$ Jahren noch vollkommen unverändert, obwohl es ohne alle Vorsichtsmaßregeln aufbewahrt gewesen ist.

Wir halten es für sehr wahrscheinlich, daß die veränderlichen Zymosterin-Präparate von kleinerem Drehwert durch die Darstellungsmethode nicht vollständig von Hyposterin (und Ergosterin) befreit worden sind. So würde z. B. ein Präparat mit 2 Proc. Hyposterin und 3 Proc. Ergosterin einen Drehwert von + 43° aufweisen und die beobachteten Zersetzungserscheinungen zeigen.

Dasselbe Ausgangsmaterial, in dem das Hyposterin gefunden wurde, lieferte nach der Benzoylierung und nach der Abtrennung des als Hauptbestandteil vorhandenen Zymosterinbenzoats mehrere Benzoatkrystallisationen von eigentümlicher, blumenkohlartiger Struktur. Wir haben diese Formen sonst nie beobachtet. Das Sterin, das diesem Benzoat angehört, hat den Schmelzp. 144—146° und den Drehwert — 33,8°. Der Analyse nach gehört es in die doppelt ungesättigte Reihe. Ob-

Digitized by Google

wohl durch Re-benzoylierung das durch seinen Habitus scharf gekennzeichnete Benzoat zurückgebildet wurde, erweckt das ultraviolette Absorptionsspektrum dieses Sterins (II, Fig. 2) Bedenken hinsichtlich seiner Einheitlichkeit. Es treten in ihm die Maxima des Ergosterinspektrums mit einer Intensität auf, die eine Beimengung von etwa 10 Proc. Ergosterin wahrscheinlich macht. Wir sind überzeugt, daß wir es hier mit keinem der bekannten Sterine zu tun haben, wollen aber vorläufig unsere Angaben darüber nur mit Vorbehalt machen.

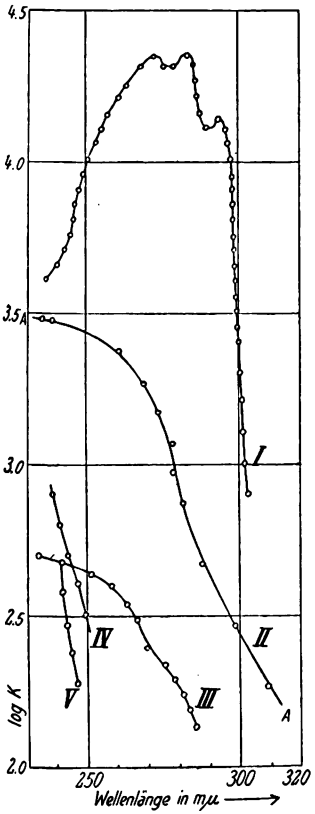


Fig. 1.

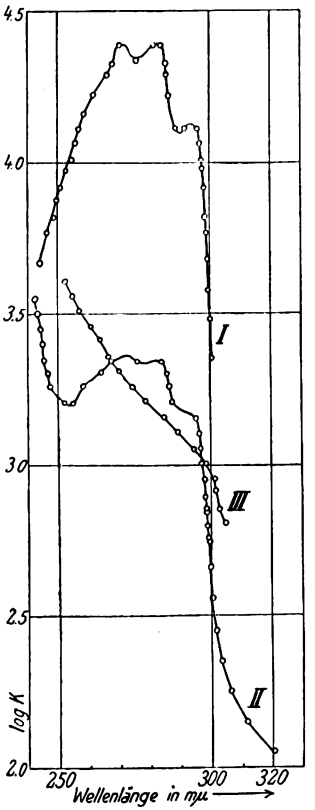


Fig. 2.

Fig. 1. I Neosterin. II Anasterin. III Episterin. IV Ascosterin. V Fäcosterin.

Fig. 2. I Ergosterin. II Sterin vom Schmelzp. 144—146° (ergosterinhaltig?). III Hyposterin.

Digitized by Google

Ultraviolettspektren.

Die Aufnahmen hat Herr Dr. Irvine Page in der chemischen Abteilung der Deutschen Forschungsanstalt für Psychiatrie München durch Herrn Dr. W. Menschick freundlicherweise ausführen lassen. Wir danken den beiden Herren auch hier bestens für ihre wertvolle Beihilfe.

Außer den neu beschriebenen Sterinen sind auch die in der letzten Abhandlung beschriebenen (Neosterin, Ascosterin und Fäcosterin) gemessen worden.

Bemerkenswert ist die beinahe völlige Identität der Spektren von Neosterin (Fig. 1) und von Ergosterin (Fig. 2). Es wird uns aber schwer, deshalb auch an die chemische Identität der beiden Stoffe zu glauben, da Schmelzpunkt und Drehwerte der Sterine und ihrer Benzoate zu weit auseinander liegen (siehe untenstehende Tabelle) und da wir nie eine Umwandlung der einen Substanz in die andere beobachten konnten. Immerhin gibt der spektrographische Befund zu starken Zweifeln Anlaß, die wir bei der Wiedergewinnung von Neosterin klären möchten.

Auf der nachstehenden Tabelle sind die im hiesigen Laboratorium untersuchten Hefesterine und ihre Benzoate mit Schmelzpunkten und Drehwerten zusammengestellt.

	Wahrscheinl. Zahl der Doppelbind.	Schmelzpunkt	$[\alpha]_D$	Benzoat	
				Schmelzpunkt	$[\alpha]_D$
Ascosterin	1	141—142°	+ 45°	130—131°	+ 37°
Fäcosterin	1	161—163	+ 42,1	144—146	+ 34,7
Zymosterin	2	108—110	+ 47,3	126—128 (138° klar)	+ 36,4
Episterin	2	135—136	+ 6,2	161—163	+ 11,8
Anasterin	2	157—159	− 8,1	180—182	− 13,8
Sterin 145°	2	144—146	− 33,8	158—160	− 4,4
Neosterin	2	164—165	− 105	173—175	− 50,6
Ergosterin	3	160—161	− 133,1	168—170	− 71,5
Hyposterin	3	100—102	+ 12,5	119—121 (138° klar)	+ 19,1

Versuche.

1. Episterin.

Das Ausgangsmaterial bildete eine braune harzige Masse, die von krystallisierter Substanz durchsetzt war. Als man 100 g davon mit 150 ccm kalten Methylalkohols längere Zeit

Digitized by Google

digerierte, blieb ein farbloser krystallinischer Rückstand von 24 g, den man nach dem Trocknen der Benzoylierung in Pyridin unterwarf. Das Benzoatgemisch wurde aus Aceton umkrystallisiert, wodurch bedeutende Mengen von *Ergosterin-benzoat* abgetrennt wurden. Aus der eingeengten Mutterlauge krystallisierten beim Erkalten neben den asbestartigen langen Nadeln von Ergosterin-benzoat die breiten Prismen von Zymosterin-benzoat und breite flache schildförmige Gebilde des neuen Benzoats. Man trennte diese Krystalle so gut es ging durch Aufschlämmen von den Begleitern, vereinigte sie mit einer weiteren Ausbeute aus der noch stärker eingedampften Mutterlauge und krystallisierte zuerst aus Aceton, hierauf noch zweimal aus Essigester um. Der Schmelzpunkt erhöhte sich schließlich nicht über 161—163°. Man erhielt 0,5 g der reinen Substanz in langen sechseckigen Platten.

4,401 mg Subst. (bei 120° i. V. getr.): 13,44 mg CO_2, 3,96 mg H_2O.

$[C_{34}H_{50}O_2]$ (490)	Ber.	C 83,20	H 10,28][1])
$C_{34}H_{48}O_2$ (488)	,,	,, 83,54	,, 9,91
	Gef.	,, 83,29	,, 10,07.

Spez. Drehung. 0,0436 g, 2 ccm Chloroform, 18,94 cm-Rohr. $\alpha = +0{,}48°$. $[\alpha]_D^{20} = +11{,}8°$.

Das Benzoat ist leicht löslich in Äther, Chloroform, CCl_4, CS_2, schwerer in Eisessig und schwer in kaltem Essigester.

Zur Verseifung wurde 0,3 g mit 10 ccm methylalkoh. Kalilauge 30 Minuten lang gekocht. Dann fällte man mit Wasser aus und krystallisierte das freie Sterin aus einer Mischung von Methylalkohol und Aceton um. Lange farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 135—136°. Bei langsamer Krystallisation aus Methylalkohol allein erhielt man die Substanz in dünnen rechteckigen Platten.

4,532 mg Subst. (bei 80° i. V. getr.): 13,98 mg CO_2, 4,81 mg H_2O.

$[C_{27}H_{46}O]$ (386)	Ber.	C 83,86	H 12,00]
$C_{27}H_{44}O$ (388)	,,	,, 84,30	,, 11,54
	Gef.	,, 84,15	,, 11,89.

Spez. Drehung. 0,0376 g, 2 ccm Chloroform, 18,94 cm-Rohr. $\alpha = +0{,}22°$. $[\alpha]_D^{20} = +6{,}2°$.

[1]) Die Formeln, die wir für die weniger wahrscheinlichen ansehen, bringen wir in der ganzen Abhandlung in Klammern.

Digitized by Google

Aus der Luft nimmt das trockene Sterin Krystallwasser auf. Ein Präparat, das einen Monat lang in Berührung mit Luft aufbewahrt gewesen war, gab folgende Werte:

3,821 mg Subst.: 11,33 mg CO_2, 3,77 mg H_2O.

$[C_{27}H_{46}O.H_2O]$ (404)	Ber.	C 80,20	H 11,88]
$C_{27}H_{44}O.H_2O$ (402)	,,	,, 80,6	,, 11,4
	Gef.	,, 80,87	,, 11,04.

0,1 g des wasserfreien Sterins wurde zurückbenzoyliert. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Aceton wurde der Schmelzp. 161—163° erhalten.

Spez. Drehung. 0,0254 g, 2 ccm Chloroform, 18,94 cm-Rohr. $\alpha = +0{,}26^0$. $[\alpha]_D^{22} = +10{,}9^0$.

Anasterin.

Beim fraktionierten Krystallisieren der aus anderen Rückständen der Ergosteringewinnung dargestellten Benzoate schieden sich aus einer Acetonlösung neben den langen Nadeln von Ergosterin-benzoat geringe Mengen eines in unregelmäßigen dünnen Lamellen krystallisierten Benzoates aus. Durch Schütteln und Abgießen der die langsamer zu Boden sinkenden Blätter enthaltenden Suspension wurde eine teilweise Trennung erreicht. Durch Krystallisation aus Aceton wurde das leichter lösliche Ergosterin-benzoat entfernt, nachgewiesen durch die negative Reaktion des Präparates mit Trichloressigsäure. Das so gewonnene Produkt schmolz bei 170—172° und hatte den Drehwert $-19{,}3^0$.

Man mußte jedoch noch sechsmal aus Aceton umkrystallisieren, um konstanten Schmelzpunkt und Drehung zu erreichen. Jetzt bildete das Benzoat sehr dünne, rechteckige Blätter vom Schmelzpunkt 180—182°. Dieser Schmelzpunkt blieb erhalten, nachdem das Benzoat noch aus Dioxan und aus Essigester umkrystallisiert war.

3,704 mg Subst. (bei 110° i. V. getr.): 11,30 mg CO_2, 3,24 mg H_2O.
$C_{34}H_{48}O_2$ (488) Ber. C 83,54 H 9,91 Gef. C 83,21 H 9,79.

Spez. Drehung. 0,030 g, 2 ccm Chloroform, 18,94 cm-Rohr. $\alpha = -0{,}39^0$. $[\alpha]_D^{24} = -13{,}8^0$.

0,3 g des Benzoates wurde in der üblichen Weise mit 3-proc. methylalkoholischem Kali verseift. Nach zwei Krystallisationen aus Aceton erhielt man breite Blättchen vom Schmelzp. 157—159°.

Digitized by Google

3,624 mg Subst. (bei 110° i. V. getr.): 11,15 mg CO_2, 3,82 mg H_2O.

$[C_{27}H_{46}O]^-$ (386)	Ber.	C 83,86	H 12,00]
$C_{27}H_{44}O]^=$ (384)	,,	,, 84,30	,, 11,54
	Gef.	,, 83,91	,, 11,80.

Spez. Drehung. 0,030 g, 2 ccm Chloroform, 18,94 cm-Rohr. $\alpha = -0{,}23$. $[\alpha]_D^{25} = -8{,}1°$.

Ein kleiner Teil des Sterins lieferte nach der Benzoylierung das aus Aceton in rechteckigen Blättchen vom Schmelzpunkt 180—182° krystallisierende Benzoat zurück.

Sterin vom Schmelzp. 144—146° und Hyposterin.

Diese beiden Sterine wurden aus einem Ausgangsmaterial isoliert, das bei 105° unter Schäumen schmolz, kaum Ergosterin aber viel Zymosterin enthielt.

272 g wurden heiß in 750 ccm Alkohol gelöst. Die erste Krystallisation wurde über das Benzoat, wie in der ersten Mitteilung beschrieben, in reines Zymosterin übergeführt. Nach dem Einengen der Mutterlauge kamen 15 g eines Sterins heraus, das, anders als Zymosterin, in flachen Platten krystallisierte. Daraus wurde über das Benzoat das Sterin vom Schmelzp. 144—146° isoliert. Der Rückstand dieser Lösung war ein dunkelbrauner Sirup, aus dem keine Krystalle gewonnen werden konnten. In ihm war das Hyposterin enthalten.

Sterin vom Schmelzp. 144—146°. Die erwähnte Krystallisation von 15 g wurde in Pyridin benzoyliert, das Benzoat aus Aceton umkrystallisiert. Die erste Fraktion schmolz nach dem Erweichen bei 138° ungefähr bei 145° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 152° sich klärte. Vier weitere, durch Einengen der Mutterlauge erhaltene Fraktionen schmolzen bei 158—160°. Sie bildeten sehr charakteristische farblose Büschel von Krystallen, die wir bei keinem Benzoat der Gruppe gesehen haben. Aus den Mutterlaugen wurden 6,5 g Zymosterin-benzoat (Schmelzp. 126—128°) herausgeholt und zwei weitere kleine Mengen des hoch schmelzenden Benzoates. Die zwischen 150° und 160° schmelzenden Fraktionen wurden vereint zweimal aus Aceton umkrystallisiert, wodurch ein im mikroskopischen Bild einheitlich aussehendes Präparat vom Schmelzp. 158—160° erhalten wurde. Ausbeute 0,7 g.

Digitized by Google

3,925 mg Subst. (bei 80° i. V. getr.): 12,08 mg CO_2, 3,50 mg H_2O.

$C_{34}H_{48}O_2$ (488)	Ber.	C 83,54	H 9,91
$[C_{34}H_{46}O_2$ (486)	,,	,, 83,89	,, 9,53]
	Gef.	,, 83,36	,, 9,91.

Spez. Drehung. 0,1144 g in 5 ccm Chloroform, 2 dm-Rohr. $\alpha = -0{,}20°$. $[\alpha]_D^{21} = -4{,}4°$.

Das Benzoat ist leicht löslich in Benzol, Chloroform und Äther, weniger leicht in Essigester, schwer in den kalten Alkoholen und in Aceton.

Die Verseifung von 0,3 g des reinen Benzoates wurde wie üblich vorgenommen. Das Sterin wurde zuerst aus Methylalkohol, hierauf aus Aceton umkrystallisiert. Farnkrautähnlich angeordnete, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 144—146°.

3,864 mg Subst.: 14,97 mg CO_2, 4,96 mg H_2O.

$[C_{27}H_{46}O$ (386)	Ber.	C 83,86	H 12,00]
$C_{27}H_{44}O$ (384)	,,	,, 84,30	,, 11,54
	Gef.	,, 83,94	,, 11,41.

Spez. Drehung. 0,0266 g, 2 ccm Chloroform, 1 dm-Rohr. $\alpha = -0{,}45°$. $[\alpha]_D^{25} = -33{,}8°$.

Die Rückbenzoylierung führte wieder zu den charakteristischen Krystallen des Benzoates vom Schmelzp. 158—160°.

Hyposterin. Die braune harzige Endlauge, die oben erwähnt ist, gab weder mit Benzoylchlorid noch mit p-Nitrobenzoylchlorid ein krystallisiertes Derivat. Daher unterwarf man, um störende Beimengungen zu entfernen, die zur Verfügung stehenden 67 g der Verseifung mit einer Lösung von 60 g Ätzkali in 500 ccm Alkohol. Nach einstündigem Kochen wurde die Hälfte des Alkohols im Vakuum weggedampft, die Lösung in Wasser gegossen und das ausgefällte Harz durch zweimaliges Ausschütteln in Äther aufgenommen.

Aus der alkalischen Lösung schied sich beim Ansäuern eine braune amorphe Säure ab, die die Farbreaktionen der Sterine gab, jedoch nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Der Inhalt der ätherischen Auszüge wurde im Vakuum scharf getrocknet. Es blieben 32 g Rückstand, die nach einem vergeblichen Versuch, eine Probe zu benzoylieren, in 106 ccm Pyridin mit der Lösung von 40 g p-Nitrobenzoylchlorid in 40 ccm Benzol verestert wurden. Nach 2-stündigem

Digitized by Google

Stehen goß man auf Eis, entfernte das Benzol im Vakuum, behandelte das entstandene dunkle Öl mit Äther, wobei p-Nitrobenzoesäure-anhydrid ungelöst blieb, schüttelte die Ätherlösung zur Beseitigung des Pyridins zweimal mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser aus und entfernte schließlich die in der Lösung enthaltene Nitrobenzoesäure mit verdünnter Natronlauge. Die getrocknete Ätherlösung hinterließ nach dem Wegdampfen des Lösungsmittels einen öligen Rückstand, der mit wenig kaltem Methylalkohol digeriert wurde. Dabei schied sich ein braungelbes Pulver ab, das nach einer Stunde abgesaugt wurde. Aus dem Methylalkohol, der die Hauptmenge aufnahm, ließ sich nichts mehr isolieren.

Das rohe p-Nitrobenzoat (Schmelzp. 136—140°) wurde wiederholt aus Aceton umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt sich nicht weiter erhöhte. Die Substanz, die in hellgelben, kugeligen, aus kleinen Nadeln zusammengesetzten Aggregaten krystallisierte, schmolz bei 154—155° zu einer trüben Flüssigkeit, die sich bei 180° klärte. Aus Essigester kam das Nitrobenzoat mit denselben Eigenschaften heraus.

4,051 mg Subst. (bei 80° i. V. getr.): 11,38 mg CO_2, 3,02 mg H_2O.

[$C_{34}H_{47}O_4N$] (533)	Ber.	C 76,67	H 8,87]
$C_{34}H_{45}O_4$ (531)	,,	,, 76,77	,, 8,53
	Gef.	,, 76,61	,, 8,34.

Spez. Drehung. 0,1068 g, 5 ccm Chloroform, 2 dm-Rohr. $\alpha = +1{,}12°$. $[\alpha]_D^{17} = +26{,}7°$.

Der Ester ist leicht löslich in Chloroform, Benzol und Eisessig, mäßig in Essigester und schwerer in Aceton. So gut wie unlöslich in den kalten Alkoholen.

0,2 g des Nitrobenzoates wurden mit 3-proc. alkohol. Kali während $^1/_2$ Stunde verseift. Das erhaltene, auch nach einmaligen Umkrystallisieren aus Aceton noch gelbe und etwas klebrige Sterin wurde erst nach mehrfacher Wiederholung dieser Maßnahme mit Aceton und Methylalkohol in reinem Zustand gewonnen. Es waren Bündel von kleinen farblosen Nadeln, in der Form nicht so ansehnlich, wie man dies sonst bei Sterinen gewohnt ist. Der Schmelzpunkt von 100—102° (unter Gelbfärbung) erhöhte sich bei mehreren nachfolgenden Krystallisationen nicht mehr. Da sich die Verbindung beim Versuch, sie zu trocknen, bereits bei 60° gelb

Digitized by Google

färbte, so war es nicht möglich, sie vom Krystallwasser zu befreien. Man trocknete sie daher im Vakuumexsiccator bei Raumtemperatur über Phosphorpentoxyd bis zur Konstanz, wobei 0,72 Proc. an Gewicht verloren wurde.

3,539 mg Subst.: 10,54 mg CO_2, 3,54 mg H_2O.

[$C_{27}H_{44}O.H_2O$] (402)	Ber.	C 80,61	H 11,35]
$C_{27}H_{42}O.H_2O$ (400)	,,	,, 80,95	,, 11,10
	Gef.	,, 81,22	,, 11,22.

Spez. Drehung. 0,0385 g, 2 ccm Chloroform, 1 dm-Rohr. $\alpha = +0{,}24^0$. $[\alpha]_D^{20} = +12{,}5^0$.

Eine kleine Probe des reinen Sterins wurde wieder mit p-Nitrobenzoylchlorid verestert. Schmelzp. 154—155° unter den gleichen Erscheinungen wie oben angegeben.

Hyposterin-benzoat. 0,2 g des Sterins wurde in Pyridin benzoyliert. Das erhaltene Produkt schmolz, einmal aus Aceton umkrystallisiert, bei 117—118°, nach zwei weiteren Krystallisationen stieg der Schmelzpunkt auf 119—121°. Auch hier ist die Schmelze trüb, um sich bei 138° zu klären. Das Benzoat erscheint in wenig ansehnlichen matten Büscheln, die aus länglichen Blättchen bestehen.

Beim Trocknen bei 80° ist das Benzoat beständig, wird aber, auf 120° im Vakuum erhitzt, auch gelb, ohne daß ein merkbarer Gewichtsverlust zu verzeichnen ist.

3,537 mg Subst.: 10,82 mg CO_2, 3.20 mg H_2O.

[$C_{34}H_{48}O_2$] (488)	Ber.	C 83,54	H 9,91][1])
$C_{34}H_{46}O_2$ (486)	,,	,, 83,89	,, 9,53
	Gef.	,, 83,43	,, 10,12.

Spez. Drehung. 0,0812 g, 5 ccm Chloroform, 2 dm-Rohr. $\alpha = +0{,}62^0$. $[\alpha]_D^{25} = +19{,}1^0$.

Hydrierung. 0,2 g Hyposterin wurde, in 20 ccm absol. Äther gelöst, unter Wasserstoff mit 0,2 g Platinoxyd 10 Stunden lang geschüttelt. Das nach dem Entfernen des Äthers erhaltene Produkt wurde zuerst aus Methylalkohol, hierauf zweimal aus Aceton umkrystallisiert. Dann blieb der Schmelz-

[1]) Vgl. Anm. auf S. 43. — Im vorliegenden Fall stimmt die Analyse besser auf die eingeklammerte Formel, während die Werte beim Nitrobenzoat und beim freien Sterin eher für eine Verbindung mit 3 Doppelbindungen sprechen.

Digitized by Google

punkt bei 123—125° stehen. Kleine Krystallbündel von ähnlichem Aussehen wie Hyposterin.

Das hydrierte Sterin ließ sich im Vakuum bei 80° ohne Veränderung erhitzen; eine Gewichtsabnahme trat nicht ein.

4,785 Subst. (bei 80° i. V. getr.): 14,76 mg CO_2, 5,06 mg H_2O.

$[C_{27}H_{46}O]^{-}$ (386)	Ber.	C 83,86	H 12,00]
$C_{27}H_{44}O]^{=}$ (384)	,,	,, 84,30	,, 11,54
	Gef.	,, 84,13	,, 11,83.

Spez. Drehung. 0,0256 g, 2 ccm Chloroform, 1 dm-Rohr. $\alpha = +0{,}4^0$. $[\alpha]_D^{?1} = +31{,}2^0$.

Die Farbreaktionen der Sterine und ihrer Benzoate.

Über die Ausführung findet man das Nähere in der I. Mitteilung. Hier sind die Reaktionen von Ergosterin und Zymosterin mit aufgenommen, mit kleinen Änderungen gegenüber den früheren Beobachtungen.

Reaktion	Salkowski		Liebermann-Burchard	Tortelli-Jaffe
	Sterin	Benzoat	Sterin	
Ergosterin	rubinrot	gelbgrün, dann gelb, grüne Fluorescenz	rot, rasch carmin, dann über blau nach grün	gelb, nach längerer Zeit oliv
Zymosterin	orangegelb	gelb	rot, dann kurz blau, ziemlich langsam nach olivgrün	negativ
Anasterin	gelb, dann orange	gelb, bleibt gelb	kurz rot, dann blau, sehr langsam nach kirschrot	schwach gelb
Episterin	gelb, dann orange	gelb, dann orange	rot, rasch blau, dann über oliv sehr langsam nach kirschrot	hellgelb, dann rein grün
Hyposterin	rubinrot	gelb	carmin, rasch violett, dann olivgrün	gelb nach orangegelb
Sterin 144—146°	gelb, orangegelb	orangegelb	rot, blauviolett, sehr langsam kirschrot	gelb, langsam olivgrün

Digitized by Google

Abbauversuche am Dihydrobrucin[1]);

von *Heinrich Wieland* und *Walter Gumlich.*

(Eingelaufen am 1. August 1930.)

Während der Lactamring im Strychnin und Brucin leicht durch Einwirkung von alkoholischem Alkali auf die beiden Alkaloide unter Bildung der offenen Imino-carbonsäuren zu öffnen ist, läßt sich nach den Angaben von Oxford, Perkin und Robinson[2]) Dihydrostrychnin auf diese Weise nicht aufspalten. Dihydrovomicin dagegen liefert die zu erwartende Säure[3]), während wir Dihydrobrucin auch nicht zur Aufspaltung bringen konnten. Daraus kann man den Schluß ziehen, daß das Ringgerüst des Vomicins von etwas anderer Natur sein muß als das der beiden anderen Strychnos-Basen. Es haben sich weiter auch bei den mit Münster bearbeiteten Abbausäuren zwischen der ungesättigten und der hydrierten Reihe auffallende Unterschiede in der Reaktionsweise ergeben, die uns aus der von Robinson[4]) neuerdings angenommenen Lage der Doppelbindung nicht recht erklärlich erscheinen.

Wir haben daher den Abbau des Dihydrobrucins über Dihydrokakothelin zur dihydrierten Säure von Hanssen in Angriff genommen, um zu sehen, ob sich das verschiedenartige Verhalten zwischen den beiden Sättigungsstufen auch in dieser Reaktionsfolge vorfindet. Dihydro-kakothelinnitrat verhält sich vollkommen wie die Grundsubstanz: Der Lactamring ist geöffnet. Und auch die durch Oxydation mit Brom daraus dargestellte Dihydrosäure $C_{19}H_{24}O_6N_2$ zeigt in ihrem Verhalten keine bemerkenswerten Unterschiede gegenüber der Säure von Hanssen. Dasselbe gilt für die gesättigte Tetrahydrosäure $C_{19}H_{26}O_6N_2$, die wir durch katalytische Hydrierung sowohl aus der Hanssen-Säure $C_{19}H_{22}O_6N_2$ — die nach der neuen, von Robinson vorgeschlagenen Formel zwei Doppelbindungen enthalten muß — selbst, wie auch aus ihrem Dihydroprodukt ohne Schwierigkeit gewonnen haben.

[1]) Über Strychnos-Alkaloide V.

[2]) Chem. Soc. 1927, 2390.

[3]) A. 469, 195 (1929).

[4]) Menon, Perkin und Robinson, Chem. Soc. 1930, 833.

Digitized by Google

Beim vorsichtigen Verschmelzen von Dihydrobrucin mit alkoholischem Kali gelangten wir zu einer schön krystallisierten Base, die nach den Analysen ein Mol Wasser mehr enthält als das Ausgangsmaterial, die aber in Alkalien unlöslich ist und daher mit der offenen Iminosäure nicht identisch sein kann. Sie unterscheidet sich von dem rechtsdrehenden (+7,6°) Dihydrobrucin durch ihre starke Linksdrehung (−183,7°). Da sie tertiär ist und mit Methyljodid glatt zum Jodmethylat zusammentritt, so kann sie nicht dadurch entstanden sein, daß am tertiären, basischen Stickstoff eine Ringbindung aufgegangen ist, wie dies Clemo, Perkin und Robinson[1]) bei energischer Einwirkung von Methylat auf Strychnidin-methylsulfat beobachtet haben. Es hat sich auch kein Nitrosamin aus der neuen Base, die wir vorläufig als *Dihydrobrucin-hydrat* bezeichnen wollen, gewinnen lassen. Vielleicht wird ihre weitere Untersuchung, mit der wir beschäftigt sind, einen nützlichen Beitrag zur Konstitutionsfrage bringen. Es ist aber auch nicht unmöglich, daß es sich um das Produkt einer sterischen Umlagerung handelt, das ein Mol Krystallwasser sehr fest gebunden enthält.

Während die aus Brucinjodmethylat dargestellte quartäre Ammoniumbase alsbald in ein Betain übergeht, ist die analoge Verbindung beim Dihydrobrucin und beim Dihydro-brucin-hydrat als starke Base beständig.

Dihydro-kakothelin-nitrat.

10 g reines Dihydrobrucin werden in 60 ccm verdünnter Salpetersäure (1:1) gelöst, die tiefdunkelrote Lösung wird $^1/_4$ Stunde lang auf etwa 50° erwärmt. Nach dem Erkalten wird das schön krystallisierte gelbrote Salz abgesaugt und mit verd. Salpetersäure gewaschen. Die Ausbeute entspricht nahezu der zu erwartenden; das Produkt ist alsbald analysenrein.

0,188 g, 0,241 g Subst. (bei 120° i. V. getr.): 0,3534 g, 0,4514 g CO_2, 0,080 g, 0,1002 g H_2O. — 0,2012 g, 0,2068 g Subst.: 20,2, 20,9 ccm N_2 (22°, 757 mm).

$C_{21}H_{23}O_7N_3.HNO_3$ (492).

Ber.	C 51,18	H 4,91	N 11,40
Gef.	„ 51,26, 51,08	„ 4,72, 4,61	„ 11,32, 11,40.

[1]) Chem. Soc. 1927, 1591, 2390.

Digitized by Google

Dihydro-säure $C_{19}H_{24}O_6N_2$.

Nach dem durch H. Leuchs, Mildbrand und W. R. Leuchs[1]) verbesserten Verfahren von Hanssen[2]) wurde Dihydro-kakothelin-nitrat zur Dihydrosäure oxydiert. Je 1 g, in 15 ccm Wasser aufgeschlämmt, wird mit der Lösung von 1,2 g Brom in 1,6 ccm HBr versetzt. Der amorphe Niederschlag geht nach $^1/_2$stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad unter CO_2-Entwicklung nach und nach in Lösung. Es wird noch 5—10 Minuten zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das Bromhydrat des Oxydationsproduktes sehr langsam in schwach gefärbten Krystallen aus. Das Salz wurde aus verdünnter HBr-Säure umkrystallisiert und so in farblosen Prismen erhalten. Ausbeute etwa 30 Proc. d. Th.

0,1925 g, 0,2116 g Subst.: 0,3530 g, 0,382 g CO_2, 0,0960 g, 0,1028 g H_2O. — 0,2116 g, 0,2032 g Subst.: 11,6 g, 11,3 ccm N_2 (20°, 750 mm). — 0,1626 g, 0,1565 g Subst.: 0,0713 g, 0,069 g AgBr.

$C_{19}H_{24}O_6N_2$.HBr(457).

Ber.	C 49,87	H 5,51	N 6,14	Br 17,49
Gef.	,, 49,31, 49,23	,, 5,46, 5,39	,, 6,18, 6,27	,, 18,65, 18,76.

Die freie Säure läßt sich durch Behandeln mit der eben hinreichenden Menge Ag_2O und Zersetzen des Ag-Salzes mit Schwefelwasserstoff leicht in farblosen Prismen (aus Wasser) erhalten.

Spez. Drehung der Säure. 1,04-proc. Lösung in Wasser, 2 dm-Rohr, $\alpha = -0{,}06°$. $[\alpha]_D^{23} = -2{,}9°$.

Tetrahydro-säure $C_{19}H_{26}O_6N_2$.

Die wäßrige Lösung der Säure von Hanssen wurde unter Wasserstoff mit PtO_2 (nach Adams u. Shriner) so lange geschüttelt, bis die 2 Mol H_2 entsprechende Menge des Gases aufgenommen war und die Reaktion stehenblieb. Nach dem Einengen der Lösung krystallisierte die gesättigte Säure in farblosen Prismen aus. Ausbeute quantitativ:

0,1071 g Subst.: 0,2353 g CO_2, 0,066 g H_2O.

$C_{19}H_{26}O_6N_2$ (378) Ber. C 60,26 H 6,92 Gef. C 59,92 H 6,89.

Spez. Drehung. 2,09-proc. Lösung in Wasser, 2 dm-Rohr. $\alpha = +0{,}74°$. $[\alpha]_D^{23} = +17{,}7°$.

Die zuvor beschriebene Dihydrosäure nahm unter den gleichen Bedingungen 1 Mol H_2 auf. Ihr Hydrierungsprodukt war mit der Tetrahydrosäure identisch.

[1]) B. 55, 2406 (1922). [2]) B. 20, 452 (1897).

Digitized by Google

Spez. Drehung. 2,08-proc. wäßrige Lösung, 1 dm-Rohr, $\alpha = 0{,}40^0$. $[\alpha]_D^{22} = +19{,}1^0$.

Spez. Drehung der Hanssen-Säure. 0,59-proc. wäßrige Lösung 2 dm-Rohr, $\alpha = -0{,}20^0$, $[\alpha]_D^{23} = -17^0$.

Die Linksdrehung nimmt demgemäß mit zunehmender Sättigung ab, die Löslichkeit in Wasser dagegen zu, so daß man die hydrierten Säuren zweckmäßig aus wasserhaltigem Alkohol umkrystallisiert.

Dihydrobrucin-jodmethylat.

Die Base reagiert mit Methyljodid unter schwacher Erwärmung. Man vervollständigt die Reaktion durch kurzes Erhitzen der Mischung auf dem Wasserbad und krystallisiert das ausgeschiedene quartäre Salz aus heißem Wasser um. Es erscheint in zentimeterlangen, farblosen, glänzenden Krystallblättern, die häufig gezahnt sind. Schmelzp. 290° (u. Zers.). In den übrigen Lösungsmitteln ist das Salz noch schwerer löslich als in Wasser. Aus dem Produkt der Einwirkung von Dimethylsulfat erhält man mit Kaliumjodid in wäßriger Lösung ebenfalls das Jodmethylat.

Zur Analyse wurde bei 110° i. V. getrocknet. Unter diesen Bedingungen wird 1 Mol Wasser nicht abgegeben.

0,1362 g, 0,1994 g Subst.: 0,2605 g, 0,3792 g CO_2, 0,0712 g, 0,1076 g H_2O. — 0,2140 g, 0,2038 g Subst.: 9,0 ccm, 8,4 ccm N_2 (24°, 754 mm). — 0,1611 g, 0,1654 g Subst.: 0,0695 g, 0,071 g AgJ.

$C_{24}H_{31}O_4N_2J.H_2O$ (556).

Ber.	C 51,78	H 5,99	N 5,04	J 22,81
Gef.	„ 52,16, 51,86	„ 5,85, 5,99	„ 4,67, 4,58	„ 23,31, 23,19.

Setzt man mit Silberoxyd die Base in Freiheit, so erhält man eine stark alkalisch reagierende wäßrige Lösung, aus der sich beim Eindampfen im Vakuumexsiccator die Ammoniumbase in schwach gelblich gefärbten Schuppen ausscheidet.

Als man die Base thermisch zu zersetzen versuchte, fand bei einer Badtemperatur von 176° eine deutliche Umwandlung statt. Flüchtige Basen traten dabei nicht auf. Der Rückstand war in Wasser unlöslich geworden, aber es ließ sich bis jetzt nichts Einheitliches daraus isolieren.

Ähnlich verlief der Versuch, das Chlormethylat nach Emde mit Natriumamalgam zu spalten.

Digitized by Google

Dihydrobrucin-hydrat $C_{23}H_{30}O_5N_2$.

Man erhitzt die Lösung von 3 g Dihydrobrucin in 45 ccm absolutem Methylalkohol, in dem vorher 0,7 g Natrium aufgelöst worden sind, im offenen Rundkolben und in einem Ölbad, bis nach 20 Minuten im Innern die Temperatur von 90 bis 95° erreicht ist. Der gelbe Syrup wird im Vakuum zur Trockne gebracht, sodann nimmt man in etwa 100 ccm Wasser auf. Die neue Base bleibt in Gestalt heller Flocken ungelöst. Nach 12stündigem Stehen saugt man ab und wäscht das Alkali gut heraus. Ausbeute 30—35 Proc. Beinahe ebensoviel läßt sich aus den wäßrigen Mutterlaugen noch mit Chloroform herausholen. Die Base krystallisiert aus 30-proc. Alkohol in schwach gelblich gefärbten Nadeln vom Zersetzungspunkt 240°. Zur Reinigung empfiehlt sich der Weg über das *Sulfat*, das leicht krystallisiert, wenn man die konz. wäßrige Lösung nach und nach mit Alkohol versetzt. Farblose Prismen. Ebenso läßt sich das gut krystallisierte *Chlorhydrat* leicht aus Methylalkohol umreinigen.

0,1536 g, 0,1544 g, 0,1386 g, 0,1377 g Subst.: 0,382 g, 0,3784 g, 0,3386 g, 0,337 g CO_2, 0,0991 g, 0,1004 g, 0,0884 g, 0,0886 g H_2O. — 4,289 mg Subst.: 0,253 ccm N_2 (22°, 720 mm). — 0,2110 g Subst.: 0,2465 g AgJ.

	$C_{23}H_{30}O_5N_2$ (414).			
Ber.	C 66,63	H 7,30	N 6,7	OCH_3 15,33
Gef.	„ 67,83, 66,83	„ 7,22, 7,22	„ 6,47	„ 15,42
	„ 66,62, 66,75	„ 7,08, 7,20		

Titration. 0,1276 g Subst.: 3,08 ccm $^n/_{10}$-HCl (Methylrot).

	Äquival.	Ber. 414	Gef. 414.

Spec. Drehung. 0,1117 g, 4,2137 g Chloroform, 2 dm-Rohr, $\alpha = -14{,}49°$. $[\alpha]_D^{2,8} = -183{,}7°$.

Aktiver Wasserstoff. Es wurde, in absolutem Pyridin, mit CH_3MgJ 1,3 Atom H gefunden.

Jodmethylat. Die Base reagiert mit Methyljodid unter schwachem Erwärmen. Man führt die Umsetzung auf dem siedenden Wasserbad zu Ende. Das quartäre Salz ist überall sehr schwer löslich, aus Wasser wird es in feinen hellgelben Nadeln erhalten, die bei 290° noch nicht schmelzen. Mit Silberoxyd entsteht eine starke Base, die sich bei etwa 240° zersetzt.

Digitized by Google

0,2016 g, 0,2050 g Subst. (bei 125° i. V. getr.): 0,3790 g, 0,3860 g CO_2, 0,1154 g, 0,1134 g H_2O. — 0,2226 g, 0,1952 g Subst.: 10,1 (24°, 742 mm), 9,40 (24°, 740 mm) ccm N_2. — 0,2104 g, 0,2204 g Subst.: 0,0846 g, 0,0870 g AgJ.

$C_{23}H_{30}O_5N_2.CH_3J$ (556)			
Ber.	C 51,78	H 6,00	N 5,04	J 22,81
Gef.	„ 51,27, 51,36	„ 6,40, 6,19	„ 5,09, 5,38	„ 21,73, 21,34

Das *Chlorhydrat* gab bei der Analyse keine stimmenden Werte. Es scheint 1 Mol Krystallwasser zu enthalten, das bei 120° i. V. nicht abgegeben wird.

Für $C_{23}H_{30}O_5N_2.HCl + H_2O$	Ber. C 58,85	H 7,04	N 5,97	Cl 7,56
	Gef. „ 58,45	„ 7,46	„ 5,50	„ 8,73.

Einige Beiträge zur Konstitution des Cannabinols, des wirksamen Prinzips im Haschisch. I;

von *Franz Bergel.*

(Teilweise in Gemeinschaft mit R. Wagner).

[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.]

(Eingelaufen am 31. Juli 1930).

Die harzige Ausscheidung des Hanfs[1]) (Cannabis sativa), je nach Präparation und Land Haschisch, Charas, Bhang oder Ganja genannt, hat bereits eine große Anzahl von Bearbeitern gefunden, ehe wir vorliegende Arbeit begannen, hauptsächlich zum Zwecke der Reindarstellung und chemischen Konstitutionsaufklärung im Zusammenhang mit den vor einigen Jahren erforschten harzigen Ausscheidungen des Hopfens[2]), der botanisch zur selben Pflanzengattung gehört.

Nach vielen ergebnislosen Veröffentlichungen findet man in der Literatur Arbeiten von Wood, Spivey und Easterfield[3]), die das

[1]) Eine genaue historische Übersicht findet sich bei Dardanne, Contribution à l'étude du chanvre indien, Vigot frères. Paris 1924.

[2]) Vgl. B. 58, 102, 2012 (1925); B. 59, 2352 (1926).

[3]) Chem. Soc. 69, 539 (1896); B. 75, 20 (1899).

Digitized by Google

wirksame Prinzip des Charas als rotes Öl beschrieben und *Cannabinol* nannten. Das Endergebnis ihrer Arbeit war: Das Cannabinol besitzt die Bruttoformel $C_{21}H_{26}O_2$, es läßt sich acetylieren, nitrieren und durch Oxydationsmittel (konzentrierte Salpetersäure) zu einem Spaltstück $C_{11}H_{11}NO_4$ („Nitrocannabinolacton") abbauen, dessen Konstitution sie vorbehaltlich der Stellung des Benzolkerns im Lactonring gemäß I formulierten:

$$\text{I} \quad (1)\,CH_3.C_6H_3(NO_2)—\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{C_3H_5CO}\,(3).$$

Außerdem wiesen sie bei der Oxydation noch Butter-, Valerian- und Capronsäure nach. In den weiteren Jahren erschienen noch Arbeiten von S. Fraenkel[1]) der aber nichts Besonderes zum Problem beizutragen hatte und einige Monate nach dem Beginn dieser Arbeit eine Veröffentlichung von Casparis[2]), der eine neue Reindarstellung beschrieb, einige physikalische Konstanten des Cannabinols angab, eine Bruttoformel $C_{20}H_{30}O_2$ vorschlug, eine Hydroxylgruppe und Doppelbindung feststellte und durch Abbau einige Fettsäuren fassen konnte (Butter-, Capron-, Oenanth-, Caprylsäure), von denen er eine auch als Iso-amyl-essigsäure glaubte erkannt zu haben. In allerletzter Zeit diskutiert Robert Sidney Cahn[3]) die Konstitution des Nitro-cannabinolactons, dem er nach Analogien und nach einem Oxydationsderivat die Formel eines Phthalids zuschreibt. Weitere Veröffentlichungen über die Konstitution des gesamten Cannabinols stellt er in Aussicht. Dies veranlaßt uns, unsere Resultate vor Abschluß der Untersuchung zu veröffentlichen.

Was die Reindarstellung des Cannabinols anlangt, so bildeten den Ausgangspunkt unserer Untersuchungen hauptsächlich Alkohol- oder Petrolätherextrakte aus afrikanischem Hanf (weniger wirksam als der indische). Eine Vakuum-Wasserdampfdestillation führte zu keinem Ergebnis, Vorversuche, die ähnlich der Staudingerschen Analyse organischer Substanzen vorgenommen worden waren, wiesen auf sauere und neutrale, nicht aber auf basische Anteile hin. Die Extrakte wurden in ätherischer Lösung mit Soda ausgeschüttelt, dann mit Petroläther behandelt und schließlich in Alkohol aufgenommen, aus dem sich in der Kälte ein bei 65° schmelzendes Paraffin, das „*Cannaben*" abschied.

---

[1]) Arch. f. Exp. Path. u. Pharm. 49, 266 (1903).
[2]) Pharm. Helv. 1, 210 (1926); 2, 1 (1927).
[3]) Chem. Soc. (Mai 1930) S. 986.

Digitized by Google

Der Rückstand aus Alkohol wurde direkt einer Hochvakuumdestillation unterworfen.

Nach den in dankenswerter Weise von Prof. Hermann Wieland-Heidelberg angestellten Versuchen am Hund erwies sich die Hauptfraktion vom Siedepunkt etwa 170° 0,2—0,5 mm als Träger der Haschischwirkung. Wir nannten diese Fraktion nach dem Vorschlag von Wood *Cannabinol.* Die Ausbeute schwankte sehr; lieferte der eine Extrakt 20—25 Proc., so sank sie bei anderen Extrakten bis unter 10 Proc. Bei einigen Extrakten war überhaupt nichts herauszuarbeiten. Die Schwierigkeit der Materialbeschaffung, die einerseits mit den Ausfuhrverboten der englischen Regierung für Haschisch zusammenhängt, andererseits mit der leichten Veränderlichkeit des wirksamen Prinzips, hemmte die Fortführung der Arbeit sehr.

Unser Cannabinol stellt ein harziges, hellgelbes, schwach riechendes, optisch aktives Produkt dar, so wie es schon teilweise von anderen Autoren beschrieben wurde, das durch keine Maßnahme zur Kristallisation zu bringen ist. Mit Millons Reagens gibt es in alkoholischer Lösung Rotfärbung bereits in der Kälte. Nach Verbrennungen und Molekulargewichten konnte die von Fraenkel angegebene Bruttoformel $C_{21}H_{30}O_2$ oder die kurz nach unseren Feststellungen auch von Casparis vertretene $C_{20}H_{30}O_2$ [1]), nicht aber die von Wood angegebene $C_{21}H_{26}O_2$ in Frage kommen. Aus der Refraktion von $n_{He} = 1{,}548$ und der Dichte = 1,0314 errechnet sich eine Molekularrefraktion von 93. Theoretisch müßte ein Stoff mit 20 Kohlenstoffatomen, 30 Wasserstoffatomen, 1 Hydroxyl- und 1 Äthersauerstoff und 4 Doppelbindungen den Wert 91,4 haben.

Da sich aus dem Cannabinol durch einfache Umsetzungen keine direkten krystallisierten Derivate darstellen ließen (die Angabe von Wood von einem krystallisierten Acetat und Trinitrocannabinol konnten von uns bisher nicht bestätigt werden), erhob sich die Frage, ob überhaupt ein einheitlicher Stoff vorliegt. Wir prüften daher die Refrak-

[1]) Die Analysenwerte, auch der direkten Derivate, weisen mehr auf $C_{20}H_{30}O_2$ hin.

Digitized by Google

tionen, Dichten und spezifischen Drehungen zweier aufeinanderfolgender Fraktionen und konnten so zu einer verhältnismäßig guten Übereinstimmung der physikalischen Konstanten gelangen. Dazu kam noch, daß direkte, wenn auch nicht krystallisierende Derivate darstellbar waren, die in ihren analytischen Daten mit denen des Grundkörpers ($C_{20}H_{30}O_2$) übereinstimmten.

Nachdem nach Zerewitinoff festgestellt wurde, daß eine alkoholische Hydroxylgruppe in unserem Cannabinol vorhanden war, der zweite Sauerstoff sich durch kein Carbonylreagens nachweisen ließ, die Zeiselbestimmnng negativ ausfiel, eine Umsetzung mit Jodwasserstoff–Eisessig, ebenso eine Ätzkalischmelze zu keinem faßbaren Ergebnis führten, wurde acetyliert. Es entstand ein nicht krystallisierendes *Monoacetat* $C_{20}H_{29}O_2.CO.CH_3$, und ein analoges Benzoylderivat.

Bei der Suche nach Doppelbindungen konnte *eine* aliphatische durch Hydrierung des Cannabinols unter gewöhnlichem Druck festgestellt werden. Wir erhielten so ein Dihydro-cannabinol, $C_{20}H_{32}O_2$, dessen äußerer Habitus dem des Cannabinols sehr glich. (Millonsche Reaktion positiv). Durch Acetylierung ließ sich daraus ein dem Acetyl-cannabinol, aus dem es durch Hydrierung ebenfalls darstellbar war, sehr ähnliches Dihydro-Derivat darstellen, das bei der pharmakologischen Prüfung sich als noch äußerst wirksam erwies.

Beim Versuch der Bromanlagerung verbrauchte das Cannabinol rund 3, das Dihydro-cannabinol 2 Mol Br_2 unter Bildung von 2 Mol HBr. Das wies neben einer Addition auf Substitution hin. Da die Halogenprodukte nicht zu reinigen waren, entzogen sie sich einer näheren Untersuchung. Die Substitutionsreaktion legte den Gedanken an einen Benzolkern im Gerüst des Cannabinols nahe (vgl. Woods Nitrocannabinolacton). Als das Dihydro-cannabinol mit Platinoxyd bei 80—100 Atmosphären Wasserstoffdruck und 60—70° weiterhydriert wurde, erhielten wir tatsächlich ein öliges Produkt, $C_{20}H_{38}O$, das 8 Wasserstoffe mehr und einen Sauerstoff weniger als das Cannabinol enthielt. Es

Digitized by Google

war gegen Oxydationsmittel in der Kälte beständig und zeigte nicht mehr Millonsche Reaktion. Wir dürfen daher annehmen, daß neben der Reduktion der Hydroxylgruppe eine Absättigung eines Benzolkerns stattgefunden hat.

Der weitere Einblick in die Konstitution wurde durch oxydativen Abbau gewonnen. Zum Unterschied von anderen Naturstoffen gingen dabei das Cannabinol und seine Derivate unter den mildesten Bedingungen zum größten Teil in harzige, kaum aufzuarbeitende Produkte über.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat lieferte das Cannabinol selbst neben einer kleinen Menge *n-Capronsäure* nur undestillable Harze. Schützten wir zuerst die Hydroxylgruppe und oxydierten das Acetylcannabinol, so erhielten wir einwandfrei *n-Capronsäure.* Die von Casparis aufgefundene Iso-amyl-essigsäure konnte ebensowenig wie die von Wood allerdings bei einer Salpetersäure-Oxydation beschriebenen Butter- und Valeriansäure, unter diesen Umständen festgestellt werden. Die Doppelbindung war demnach, da sich außerdem Acetyl-dihydrocannabinol nicht mehr unter milden Bedingungen oxydieren läßt, in ihrer Stellung festgelegt.

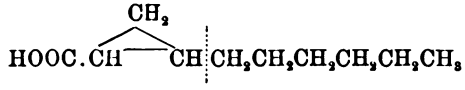
Casparis berichtet in seiner Arbeit, daß er bei der Oxydation seines Dihydro-cannabinols den größten Teil als braunes, nicht destillierbares festes Harz erhalten habe neben Fettsäuren, die er durch Titration als $C_5H_{11}COOH$, $C_6H_{13}COOH$ und $C_7H_{15}COOH$ bestimmte. Das Auftreten von Caprylsäure würde darauf hinweisen, daß die Hydroxylgruppe in Fortsetzung einer geraden Kette am zweiten oder dritten Kohlenstoffatom neben der Doppelbindung stünde. Wir konnten aber unter unseren Bedingungen Capryl- oder Pelargonsäure nicht auffinden, so daß diese einfache Formulierung nicht möglich ist. Eine Variation der Versuchsergebnisse ließ sich dadurch erreichen, daß einmal in acetonischer Lösung und das andere Mal in wäßriger alkalischer Suspension oxydiert wurde. In beiden Fällen verwandelte sich der größte Teil des Ausgangsmaterials in einen nicht krystallisierenden neutralen Körper, der durch Umfällung gereinigt werden konnte und dessen Verbrennung auf eine Bruttoformel $C_{20}H_{30}O_2$ hinwies, also auf ein Keton, „Dihydro-cannabinon". Sein Molokulargewicht betrug aber über 900 und da er Carbonylreagenzien gegenüber und weiteren Oxydationsversuchen den größten Widerstand entgegensetzte, schaltete er ebenso wie eine bei der Oxydation aufgefundene harzige, schwer lösliche Alkalisalze bildende Säure für die Konstitutionsermittlung aus.

Dagegen konnte neben geringeren Mengen Capronsäure bei der Oxydation in Aceton eine fettsäureartige Substanz aufgefunden werden, deren Anilid den Schmelzp. 148,5° aufwies, das nach mehrfachen Analysen auf eine Säure $C_{10}H_{18}O_2$

Digitized by Google

schließen ließ. Da ein Hydrierungsversuch beim Anilid negativ ausfiel, so lag die Annahme, es sei darin ein Kohlenstoffring enthalten, nahe.

Der hohe Schmelzpunkt des Anilids wies vor allem darauf hin, daß wir es nicht mit einer gewöhnlichen Fettsäure zu tun hatten, da die Anilide dieser Säuren mit dem entsprechenden Kohlenstoffgehalt etwa zwischen 60 und 80° schmelzen. Da es sich nicht um den Teil, der den Benzolkern und den zweiten Sauerstoff enthalten mußte, handeln konnte, dürfte man, nach Berücksichtigung der geraden Kette von 6 Kohlenstoffatomen, die bei der Oxydation des Acetyl-cannabinols die n-Capronsäure geliefert hat und die durch teilweise Aboxydation auch bei der gesättigten Substanz entstand, an folgende Formel denken.



Ein solches Trimethylenderivat in Naturstoffen wäre nicht neu. In den Chrysanthemum-Säuren ist ein solches Ringgebilde von Staudinger und Ruzicka[1]) festgestellt worden.

Vom Oktylalkohol ausgehend, wurde über Okten, Oktendibromid mit Hilfe der Malonestersynthese eine Säure $C_{10}H_{18}O_2$ in Vorversuchen aufgebaut, deren Anilid aber einen Schmelzpunkt von 157—158° aufwies. Wenn somit auch die beiden Produkte nicht identisch waren, so konnte noch eine *cis-trans*-Isomerie vorliegen, der mit größeren Mengen des künstlichen Produktes nachgegangen werden soll.

Allerdings wäre man gezwungen, hinsichtlich dieses Spaltstücks mit 10 Kohlenstoffatomen und unter Berücksichtigung von Oxydationsspaltstücken, die gleich beschrieben werden sollen und die sicher die andere Hälfte des Gesamtmoleküls darstellen, mit 11 Kohlenstoffatomen die Bruttoformel $C_{20}H_{30}O_2$ zugunsten einer Bruttoformel $C_{21}H_{30}O_2$

[1]) Helv. VII, S. 177, 201, 212, 236, 245, 377, 406, 442, 448.

Digitized by Google

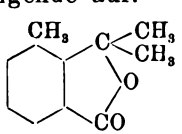
aufzugeben. Wie sich dies auf die Konstitutionsformel auswirkt, soll am Ende diskutiert werden.

Bei der Oxydation des Dihydro-cannabinols mit Kaliumpermanganat (in wäßrig-alkalischer Suspension) wurde eine prachtvoll krystallisierende einbasische Säure (Schmelzpunkt 202—203°) aufgefunden, deren Analysen auf die Zusammensetzung $C_{11}H_{10}O_4$ stimmten. In der eingangs erwähnten Arbeit von Wood wird bereits eine solche Substanz, die er „Cannabino-lactonsäure" nannte und die er aus seinem „Nitrocannabino-lacton" über mehrere Zwischenstufen hinweg erhalten hatte, beschrieben. Da sie seinen Angaben nach ein Benzol-Derivat darstellt, hatten wir damit die bis jetzt bei den anderen Oxydationen vergeblich gesuchte zweite Hälfte des Cannabinols in der Hand.

Auch uns gelang es, was wegen der verschiedenartigen Darstellung des Ausgangsmaterials nicht ohne weiteres anzunehmen war, aus unserem reinen Cannabinol ebenso aus Acetyl- und Dihydro-cannabinol durch Salpetersäure-Oxydation neuerlich „Nitrocannabinolacton" zu erhalten. Weiter entstanden bei dieser Oxydation neben vielen Verharzungsprodukten Fettsäuren, Oxalsäure und geringe Mengen Isophtalsäure.

Was die Konstitution dieser beiden wichtigen Spaltstücke, des „Nitrocannabino-lactons" und der „Cannabinolactonsäure", anlangt, so waren Wood und Mitarbeiter durch Umwandlung und Abbau zum Typus eines m-Tolyl-butyrolactons gekommen, bei dem noch die Stellung des Benzolkerns ungeklärt blieb.

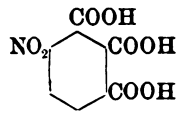
Wie bereits erwähnt, lehnt Cahn diese Formulierung ab und stellt dafür folgende auf:



Er stützt sich auf eine bei der weiteren Oxydation von Nitrocannabino-lacton mit verdünnter Salpetersäure neben der Hauptmenge einer Nitro-cannabino-lactonsäure entstandene dreibasische Säure, die Wood nur als Oxy-

Digitized by Google

säure (gemäß a) zu formulieren vermag und die Cahn als Tricarbonsäure (b) anspricht:

a $COOH.C_6H_3(OH)(NO_2).CO.COOH$; b 

Weiter stellt er aus dem Amino-cannabino-lacton eine Oxy-Verbindung her, die bei der Ätzkalischmelze 6-Oxy-m-tolylsäure und Aceton liefern soll. Auch die bei manchen Umsetzungen entstandene Isophtalsäure soll sich nach dieser Anschauung durch Absprengung des Isopropyl-stückes bilden.

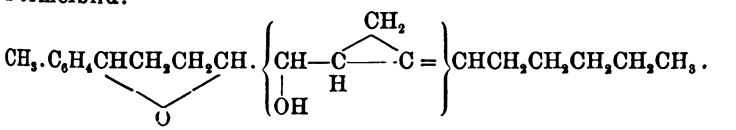
Da uns nicht das reichliche Ausgangsmaterial der englischen Forscher zur Verfügung stand, waren wir mit den geringen Mengen Nitro-cannabino-lacton bis jetzt nur imstande, durch Reduktion die Aminoverbindung und durch Oxydation die Nitro-cannabino-lactonsäure darzustellen, wobei bei der letzteren Umsetzung die dreibasische Säure nicht gefunden wurde. Dagegen führten wir mit der Nitro-cannabino-lactonsäure eine Ätzkalischmelze aus, die zu einem aus Wasser umkrystallisierbaren Produkt führte, dessen starke Sinterung über 300° auf eine 2-Nitro-iso-phtalsäure hinwies. (Die 4- bzw. 6-Nitro-isophtalsäure schmilzt bei 245°). Die Entscheidung muß die Synthese bringen.

In Anlehnung an die Woodsche Formel unternahmen wir es, Derivate von Tolyl-butyro-lactonen zu synthetisieren. Während die p-Reihe von der p-Tolyl-propionsäure ausgehend ein bei 69° schmelzendes Lacton (Woods Cannabinolacton ist flüssig) und ein Amino-lacton ergab, das mit dem aus Nitro-cannabino-lacton gewonnenen nicht identisch war, führten Vorversuche in der m-Reihe vom m-Tolyl-aldehyd ausgehend zu einem öligen Lacton. Die Oxydation dieses Körpers erwies sich als schwierig. Zum Unterschied von der Woodschen Angabe, die Cannabino-lacton mit Permanganat in alkalischer Lösung in guter Ausbeute zur Cannabino-lactonsäure umsetzt, erhielten wir bei dieser Oxydationsart zum großen Teil Iso-phtalsäure und m-Tolyl-säure. Dabei entstand aber auch eine in Benzol unlösliche

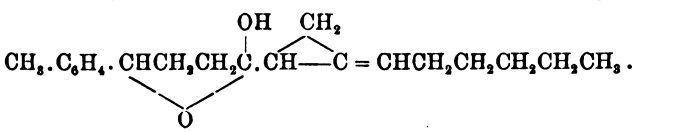
Digitized by Google

(„Cannabino-lactonsäure" ist in Benzol unlöslich), aus Wasser umkrystallisierbare Säure vom Schmelzp. 200—203°. Da eine Verbrennung dieser Substanz noch nicht vorliegt und eine Synthese größerer Mengen dieses Körpers noch im Gange ist, bleibt eine Entscheidung über die Woodsche Formel noch offen.

Die bisherigen Resultate reichen aus, um sich ein vorläufiges Bild über die Konstitution des Cannabinols zu machen. Berücksichtigt man die Ergebnisse der Kaliumpermanganat Oxydation, also das Auftreten von n-Capronsäure und der fettsäureähnlichen Substanz, die das Anilid vom Schmelzp. 148,5° lieferte und fügt dazu das Spaltstück mit den 11 Kohlenstoffatomen der Cannabino-lacton-Derivate nach der Formulierung Woods, so erhält man folgendes Formelbild:



Dabei ist die Voraussetzung gemacht, daß der Sauerstoff des Lactonrings der aromatischen Oxydationsprodukte identisch mit dem bis jetzt nicht faßbaren zweiten Sauerstoff des Cannabinols ist. Die CO-Gruppe des Lactonrings dagegen kann erst durch Aboxydation entstanden sein. Allerdings erfordert obige Formel 21 Kohlenstoffatome, während wie bereits erwähnt, die analytischen Daten der direkten Derivate des Cannabinols innerhalb der Fehlergrenzen gut auf 20 Kohlenstoffatome stimmen. Berücksichtigt man diesen Umstand und fügt man das Hydroxyl an jenes Kohlenstoffatom an, an dem auch das zweite Sauerstoffatom angreift, so gelangt man zu folgender Formulierung:



Diese Verbindung stellt eine Art inneres Halbacetal dar (der Tollenschen Zuckerformel ähnlich) und besitzt außerdem nur 28 Wasserstoffe.

Digitized by Google

Trotzdem vorliegende Arbeit nicht zu einem endgültigen Abschluß gekommen ist, mögen die bisherigen Resultate an dieser Stelle kurz zusammengefaßt sein, da sich einer der Verfasser in der allernächsten Zeit nach dem Heimatland des indischen Hanfs begeben wird, um dort mit genügenden Mengen frischen Ausgangsmaterials die experimentellen Lücken noch auszufüllen.

Der Firma C. H. Boehringer Sohn, Niederingelheim danken wir für ihr großes Entgegenkommen. Durch Belieferung mit einer angemessenen Menge Extrakt der durch das englische Gesetz schwer zugänglichen Droge wurden wir instand gesetzt, vorliegende Untersuchung zu beginnen.

Experimenteller Teil.

Ausgangsmaterial.

Der verwendete Hanfextrakt war durch Extraktion mit reinem Alkohol aus afrikanischem Hanf (herba cannabis africanae) hergestellt worden. Die Droge wurde so lange extrahiert, bis sich der Alkohol nur mehr schwach färbte. Darauf wurde das Lösungsmittel auf dem Wasserbad, gegen Schluß erst im Vakuum abgedampft, der Rückstand mit Wasser von 70—80° mehrmals durchgeknetet. Später wurde uns ein direkt mit Petroläther gewonnener Extrakt zur Verfügung gestellt. Einmal erhielten wir auch Ätherextrakt von Merck, der eine recht gute Ausbeute lieferte.

Reindarstellung von Cannabinol

a) Der grüne Extrakt, z. B. 50 g wird in Äther gelöst. Es bleibt ein Rückstand von 15—20 g. Die Ätherlösung wird gründlich mit Sodalösung und auch mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Die erhaltenen sauren Bestandteile (siehe später) schwanken in der Menge von 5—10 g. Nachdem der Äther im Vakuum abdestilliert ist, wird der Rückstand mit niedrig siedendem Petroläther aufgenommen. Es bleibt Unlösliches im Gewicht von 3—5 g. Nach Entfernung des Petroläthers wird in nicht allzuviel heißem Alkohol gelöst, dann stark abgekühlt und vom „Cannaben" (Siedep. 180—190° 4 mm, Schmelzp. 65°, gesättigt, paraffinartig) abfiltriert. Menge 2—3 g. Es bleibt ein grüner Sirup

Digitized by Google

(15—20 g), der direkt einer Hochvakuumdestillation unterworfen wird:

I. Zwischen 100 und 175° bei 0,4 mm Druck 2 g eines stark riechenden, leicht verharzenden Vorlaufs, Badtemperatur bis 190°.

II. Zwischen 180 und 200° bei 0,2 mm Druck 7—12 g einer Hauptfraktion, die gelblich bald im Schwert des Anschützkolbens erstarrt. Badtemperatur 210—250°. Die Ausbeute ist sehr schwankend, je nach Extrakt 15—20 Proc. des Ausgangsmaterials.

III. Im Kolben bleibt ein in Äther noch löslicher grüner harziger Rückstand.

Bei erneuter Destillation der Hauptfraktion II siedet ein hellgelbes Harz bei 156° und 0,05 mm Druck, bei 168° und 0,3 mm Druck oder bei 180—185° und 0,5 mm Druck. Badtemperatur 190—205°.

Die pharmakologischen Versuche, die in liebenswürdiger Weise von Professor H. Wieland, Heidelberg vorgenommen wurden, hatten folgendes Ergebnis:

I. Ursprünglicher Hanfextrakt 10 mg/kg Hund	schwankt stark, stolpert und fällt nahezu um, dreht sich im Kreis, Speichelfluß.
II. Hauptfraktion II 1,6 mg/kg Hund	sehr deutliche Haschischwirkung, stärker als im vorhergehenden Versuch.
III. Vorlauf 10 mg/kg Hund	geringe, aber noch deutliche Haschischwirkung, weniger als im Versuch I.
IV. Harziger Destillationsrückstand 10 mg/kg Hund	völlig wirkungslos.

Die harzige gelbe Hauptfraktion, das „*Cannabinol*", war also mit dem wirksamen Prinzip des Haschisch identisch.

An Säuren wurden isoliert: Eine ölige, die bei 200—220° 10 mm siedet und die bei der Hydrierung *Stearinsäure* ergibt. (Schmelzp. 69°, Mischschmelzp. 67—68°, Methylester, Schmelzp. 35° statt 38,5°; 75,9% C, 12,35% H; ber. 76,05% C 12,67% H), und eine feste, die, bei 57,5° schmelzend und bei 215—220°/11 mm siedend, wahrscheinlich *Palmitinsäure* ist.

Digitized by Google

Analysen von Cannabinol

0,1236, 0,1734 g Subst.: 0,3590, 0,5057 g CO_2, 0,110, 0,1528 g H_2O.

$C_{20}H_{30}O_2$ (302)	Ber.	C 79,47	H 10,01
$C_{21}H_{30}O_2$ (314)	„	„ 80,25	„ 9,55
	Gef.	„ 79,62, 79,56	„ 10,01, 9,88.

Molekulargewichtsbestimmung:

0,0223 g Subst. in 0,2336 g Campher: $\Delta = 12{,}5°$. — 0,0082 g Subst. in 0,0727 g Campher: $\Delta = 15{,}5°$. — 0,2287 g Subst. in 17,2191 g Benzol: $\Delta = 0{,}225°$.

$C_{20}H_{30}O_2$ Mol.-Gew. Ber. 302 Gef. 301,6, 291,2, 301.

Zur Prüfung auf Einheitlichkeit wurde von zwei Fraktionen Refraktion, Dichte und spezifische Drehung bestimmt.

I. Fraktion. $d^{18} = 1{,}0311$, $n_{He}^{19,5} = 1{,}5474$, M_{He} für $C_{20}H_{30}O_2$ Ber. 91,46 Gef 92,94.

$[\alpha]_D^{18} = -108{,}1°$ (0,2102 g Subst. in 19,3062 g CH_3OH; $\alpha = -0{,}93°$).

II. Fraktion. $d^{18} = 1{,}0318$, $n_{He}^{19,5} = 1{,}549$, M_{He} für $C_{20}H_{30}O_2$ Ber. 91,46 Gef. 93,1.

$[\alpha]_D^{18} = -108{,}5°$ (0,3370 g Subst. in 23,414 g C_2H_5OH; $\alpha = -1{,}25°$).

Hydroxylbestimmung nach Tschugaeff und Zerewitinoff.

0,211 g Cannabinol in 10 ccm absolutem Amyläther gelöst, gaben 15,6 ccm CH_4 (19° und 741 mm). Ber. für *eine* OH-Gruppe 17,12 ccm CH_4 (19° und 741 mm).

Reaktionen. Das hellgelbe harzige schwachriechende Produkt ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich, wie Methyl-, Äthylalkohol, Aceton, Äther, Petroläther, Eisessig, Benzol, Chloroform; unlöslich dagegen in Wasser. Es gelang auf keine Weise es zur Krystallisation zu bringen. Mit Millons Reagens entsteht in der Kälte, rascher beim schwachen Erwärmen, in alkoholischer Lösung ein rötlicher Niederschlag. Mit alkoholischem Kali entsteht, so wie es Fränkel und Casparis angeben, eine rotviolette Färbung. In Chloroform gelöstes Cannabinol gibt mit konz. Schwefelsäure eine blutrote Färbung. Eine Eisenchloridreaktion konnte nicht beobachtet werden.

Acetyl-cannabinol.

Reines Cannabinol wird mit der 7—8fachen Menge frisch destillierten Essigsäureanhydrids (oder mit Acetylchlorid) 1 Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Das überschüssige Anhydrid wird im Vakuum abdestilliert, der verbleibende Rückstand einer Hochvakuumdestillation unterworfen. Der Siedepunkt liegt bei rund 180° 0,5 mm,

Digitized by Google

die Ausbeute ist fast quantitativ. Das Acetylcannabinol stellt ein hellgelbes leicht bewegliches Öl dar, das einen dumpfen Geruch besitzt, die Millonsche Reaktion fällt fast negativ aus.

0,0908 g Subst.: 0,2561 g CO_2, 0,0754 g H_2O.

$C_{20}H_{29}O.OCO.CH_3$	Ber.	C 76,74	H 9,3
$C_{21}H_{29}O.OCO.CH_3$	„	„ 77,53	„ 8,99
	Gef.	„ 76,94	„ 9,29.

$n_{He}^{19,5} = 1{,}529$.

Acetylbestimmung. Es wurde mit alkoholischem Kali verseift, nach dem Ansäuern mit H_3PO_4 überdestilliert und titriert.

0,373 g Subst. verbrauchen 0,0416 g NaOH.

Ber. für *ein* Acetyl 0,0432 g NaOH.

Bei direkter Titration wurde ein zu hoher Wert gefunden.

0,514 g Subst. verbrauchen 0,13 g NaOH.

Ber. 0,0598 g NaOH.

Benzoyl-cannabinol. Reines Cannabinol wird mit einem Überschuß an Benzoylchlorid und mit festem Bariumcarbonat (z. B. 6 g Cannabinol und 40 g Benzoylchlorid und 3 g Bariumcarbonat) 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Wegdestillieren des Benzoylchlorids im Vakuum wird in Äther gelöst und mit Soda gut ausgeschüttelt. Der Äther wird getrocknet und im Vakuum weggenommen, der Rückstand einer Hochvakuumdestillation unterworfen, wobei das Benzoylcannabinol bei 170—180° 0,6 mm Druck übergeht. Anfangs bilden sich unter Zersetzung immer Spuren von Benzoesäure, die aber bei erneuter Destillation zu entfernen sind. Das erhaltene Produkt ist nicht zur Krystallisation zu bringen und stellt ein gelbliches, dem Acetylcannabinol ähnliches Produkt dar.

4,090 mg Subst.: 11,940 mg CO_2, 2,990 mg H_2O.

$C_{20}H_{29}O.OCO.C_6H_5$	Ber.	C 79,8	H 8,37
$C_{21}H_{29}O.OCO.C_6H_5$	„	„ 80,38	„ 8,13
	Gef.	„ 79,62	„ 8,18.

Hydrierung.

47 g Cannabinol werden in Eisessig „Merck“ gelöst und mit 1 g Platinoxyd als Katalysator hydriert. Es werden in einigen Stunden 4000 ccm (ber. 3900) aufgenommen. Danach wird der größte Teil des Eisessigs abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen und mit Soda ausgeschüttelt. Der Äther wird nach dem Trocknen ab-

Digitized by Google

destilliert und der Rückstand einer Hochvakuumdestillation unterworfen.

Der Siedepunkt liegt bei: 178—180° 0,4 mm, 176—177° 0,35 mm, 184°, 0,45 mm, 190—200°, 1,2 mm.

5,346, 3,788, 3,860 mg Subst.: 15,450, 10,950, 11,170 mg CO_2, 5,135, 3,530, 3,550 mg H_2O.

$C_{20}H_{32}O_2$ (304)	Ber.	C 78,94	H 10,52
$C_{21}H_{32}O_2$ (316)	„	„ 79,75	„ 10,12
	Gef.	„ 78,84, 78,84, 78,92	„ 10,74, 10,42, 10,29.

$$n_{He}^{19,5} = 1,54.$$

Das Dihydroprodukt ist eine dem Cannabinol äußerlich sehr ähnliche Substanz, gelbharzig von schwachem Geruch. Die Millonsche Reaktion fällt positiv aus. An der Luft färbt es sich wie das Cannabinol mit der Zeit dunkel.

Versuche mit p-Nitrobenzoyl-chlorid, mit sym. Dinitrobenzoylchlorid oder Phenylisocyanat ein krystallisierendes Derivat herzustellen, schlagen völlig fehl.

Acetyl-dihydro-cannabinol.

Dihydrocannabinol wird mit der 7 fachen Menge Essigsäureanhydrid $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler erhitzt, nach der üblichen Aufarbeitung geht bei 162—164° 0,15 mm ein hellgelbes leicht bewegliches Öl über, das denselben dumpfen Geruch wie das Acetylcannabinol besitzt, aus dem es durch Hydrierung ebenfalls gewonnen werden kann. Die Millonsche Reaktion ist negativ.

0,1439 g Subst.: 0,4033 g CO_2, 0,1260 g H_2O. — 3,911 mg Subst.: 10,94 mg CO_2, 3,320 mg H_2O.

$C_{20}H_{31}O.OCO.CH_3$	Ber.	C 76,30	H 9,83.
$C_{21}H_{31}O.OCO.CH_3$	„	„ 77,10	„ 9,49
	Gef.	„ 76,44, 76,28	„ 9,8, 9,55.

Acetylbestimmung: 0,4399 g Subst. werden in alkoholischer Lösung mit 9,9 ccm $^1/_2$ NaOH versetzt. Verbraucht: 0,0520 g NaOH, ber. für eine Acetylgruppe 0,05086 g NaOH.

$$n_{He}^{19,5^0} = 1,5171.$$

Selbst bei längerem Kochen ist das Dihydroacetat gegen Kaliumpermanganat in acetonischer Lösung beständig. Auch wird es beim Liegen an Luft und Licht nicht verändert.

Digitized by Google

Nach einem Bericht von Prof. H. Wieland, Heidelberg, besitzt es in einer Dosis von 6 mg/kg Hund eine *sehr starke Haschiswirkung.*

Um festzustellen, ob das aus Acetylcannabinol durch Hydrierung dargestellte Produkt mit dem obigen identisch ist, werden 2 g Acetat in Eisessig mit PtO_2 hydriert. Es wird die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Vom Eisessig befreit, geht das Produkt hellgelb bei 194° 1,4 mm über.

$$n_{He}^{19,5^\circ} = 1{,}5173.$$

Anlagerung von Brom.

I. 0,1576 g Cannabinol werden in einer mit Schliff versehenen Pulverflasche mit 39,6 ccm $^n/_{10}$-Bromlösung in Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Es wird unter Schütteln einige Zeit stehen gelassen, dann mit Wasser und wäßriger KJ-Lösung versetzt, mit Thiosulfat zurücktitriert. Es sind 29,1 ccm $^n/_{10}$-Br = *5,6 AtBr* verbraucht. Daraufhin wird mit KJO_3-Lösung versetzt, um den Bromwasserstoff zu bestimmen. Es werden 12 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfat verbraucht entsprechend *2,2 Mol* HBr.

II. 0,1386 g Dihydrocannabinol werden wie beim Cannabinol beschrieben, mit 42,9 cm^3 $^n/_{10}$-Bromlösung versetzt. Verbraucht 19,9 ccm = *4,3 At Br.* An HBr bestimmt: 10,5 ccm $^n/_{10}$ entsprechend *2,2 Mol.*

Perhydrierung

3 g Dihydro-cannabinol in 40 ccm Eisessig wurden mit 0,3 g Platinoxyd im Drehautoklaven bei 80 Atmosphären Wasserstoffdruck und 70—80° hydriert. Nach der üblichen Aufarbeitung, die keine Dunkelfärbung der filtrierten Lösung ergibt, zum Unterschied vom Dihydro-cannabinol, wird im Hochvakuum destilliert. Es geht bei 145—155° 0,6 mm ein gelbes dünnflüssiges Öl in einer Ausbeute von etwa 2 g über.

0,1360, 0,1593 g Subst.: 0,4074, 0,4617 g CO_2, 0,1528, 0,1734 g H_2O.

$C_{20}H_{28}O$	Ber.	C 81,60	H 12,92
$C_{21}H_{28}O$	„	„ 82,34	„ 12,45
	Gef.	„ 81,7, 81,82	„ 12,57, 12,61.

Die Millonsche Reaktion ist völlig negativ. Ein Versuch, mit Kaliumpermanganat in wäßrig alkalischer Suspension zu oxydieren, schlägt auch nach mehrtägigem Schütteln fehl. An der Luft ist die Substanz unveränderlich.

Oxydation von Cannabinol und Acetyl-cannabinol.

Bei der Oxydation des Cannabinols in Aceton oder wäßriger Suspension mit $KMnO_4$ verharzt der größte Teil, es läßt sich nur n-Capronsäure isolieren. Anilid Schmelzp. 93—94°, Mischschmelzp. 92°.

Digitized by Google

2,18 mg Subst.: 0,147 mm N (24°, 742 mm)
$C_{12}H_{17}ON$ Ber. N 7,33 Gef. N 7,57

Bei einer zweiten Umsetzung mit einem großen Überschuß an Permanganat wurde in geringen Mengen *Isophtalsäure* gewonnen. (Beginn der Sublimation 260—270°, Schmelzpunkt über 300°).

5 g Acetyl-cannabinol werden in stabilem Aceton gelöst und unter mechanischem Rühren allmählich mit 6,2 g feinst gepulverten $KMnO_4$ versetzt. Nachdem sich alles entfärbt hat, was am Schlusse einige Zeit dauert, wird mit Wasser verdünnt und mit SO_2 unter Kühlung der Braunstein gelöst. Dann wird wiederholt mit Äther ausgeschüttelt und mit Soda entsäuert.

1. Neutralteil: Rückstand 3,4 g. im Aussehen und Geruch auf Acetyl-cannabinol deutend. Es wird abermals in Aceton gelöst und mit 5 g Kaliumpermanganat oxydiert. Nach der Trennung sind noch 1,5 g Neutralkörper und 1,5 g Säuren vorhanden.

2. 1,5 g Säuren werden mit dem aus der ersten Oxydation gewonnenen 1 g vereinigt und im Vakuum fraktioniert.

I. Bei 62° und 2 mm Druck . . . { farblose Flüssigkeit mit ranzigem Geruch
II. „ 200° „ 2 mm „ . . . dunkles zähes Öl
III. Verharzter Rückstand.

Zwischen den beiden Fraktionen geht *nichts* über.

Fraktion I, in Petroläther gelöst, wird mit Thionylchlorid am Rückflußkühler eine Stunde erhitzt, in ätherischer Lösung dann vorsichtig mit Anilin versetzt, bis der Geruch nach Thionylchlorid verschwunden ist. Nach dem Schütteln mit Wasser und verdünnter Salzsäure wird der Äther getrocknet und entfernt. Der Rückstand wird aus Petroläther umkrystallisiert. Rein weiße, verfilzte Nädelchen vom Schmelzp. 93—94°. Mischschmelzpunkt mit *Capronsäureanilid*: 94,5°.

3,119 mg Subst.: 8,625 mg CO_2, 2,540 mg H_2O.
$C_{12}H_{17}ON$ Ber. C 75,38 H 8,89 Gef. C 75,42 H 9,11.

Oxydation des Dihydro-cannabinols.

a) In alkalisch-wäßriger Suspension mit $KMnO_4$.

5,5 g Dihydro-cannabinol werden in wenig Petroläther gelöst und mit Wasser emulgiert. Daraufhin werden 15 g $KMnO_4$ und 3 g Ätznatron zugefügt und auf der Schüttelmaschine geschüttelt, bis neben Braunstein deutliche Manganatfärbung entstanden ist.

Digitized by Google

Es wird mit SO_2 reduziert und ausgeäthert, die Ätherlösung mit Soda entsäuert. Im Äther bleibt die oben erwähnte schlecht definierte Substanz von der Zusammensetzung $C_{20}H_{30}O_2$ und dem hohen Molecular-gewicht > 900.

Der *saure Teil,* den man aus der angesäuerten Sodalösung durch Ausäthern isoliert, wurde mit Lösungsmitteln getrennt. Gesamtgewicht 1 g.

I. In Petroläther löslich: 0,15 g einer wasserhellen Flüssigkeit, Anilid daraus 92—93° Schmelzp. (*Capronsäure-anilid).*

II. In Benzol löslich: 0,5 g gelblich ölige Flüssigkeit, kein krystallisierendes Anilid oder Amid darstellbar.

III. Rückstand 0,3 g, krystallisiert aus Wasser in weißen Nädelchen von Schmelzp. 202—203°.

4,841 mg Subst.: 11,320 mg CO_2, 2,18 mg H_2O.

$C_{11}H_{10}O_4$ Ber. C 64,08 H 4,9 Gef. C 63,79 H 5,03.

Durch Kochen mit äthylalkoholischer Salzsäure wird daraus ein *Monoäthylester* gewonnen, der aus verdünntem Alkohol umkrystallisierbar ist und bei 103—104° schmilzt.

3,788 mg Subst.: 9,260 mg CO_2, 2,00 mg H_2O.

$C_{13}H_{14}O_4$ Ber. C 66,7 H 6,00 Gef. C 66,67 H 5,91.

b) Oxydation in Aceton mit Kaliumpermanganat.

10 g Dihydro-cannabinol werden in reinem, gegen Permanganat stabilem, Aceton gelöst und unter mechanischem Rühren mit 17,3 g feinst gepulvertem Kaliumpermanganat nach und nach versetzt. Es wird bis zur völligen Entfärbung gewartet. Nach dem Hinzufügen von Wasser (evtl. hat man zur Beschleunigung der Oxydation schon vorher etwas hinzugefügt) wird der Braunstein mit SO_2 gelöst und das Ganze ausgeäthert. Dann wird mit Soda oder verdünnter Natronlauge der braunrote Äther ausgeschüttelt. Es entsteht dabei ein braunes unlösliches Salz, von dem abfiltriert wird (1 g). Der *neutrale* Teil enthält etwa 5 g Rückstand.

Der *saure* Teil ergibt einen Rückstand von etwa 4 g, der einer Destillation unterworfen wird.

I. Fraktion bei 67—70° 1,7 mm Druck farblose Flüssigkeit 0,1 g.
II. Fraktion bei 115—120° 1,7 mm Druck gelbes Öl, fettsäureartig riechend, 0,6 g.
III. Fraktion, harziger Rückstand etwa 3 g.

Anilid aus der Fraktion I, Schmelzp. 91° (Capronsäure-anilid).

Digitized by Google

Anilid aus der Fraktion II nach dem Umkrystallisieren aus Leichtbenzin, Schmelzp. 148,5°, weiße Nadeln.

3,466, 4,821, 3,907, 5,009, 5,059, 3,894 mg Subst.: 9,97, 13,850, 11,240, 14,470, 14,60, 11,190 mg CO_2, 2,83, 4,21, 3,43, 4,33, 4,4, 3,445 mg H_2O. — 4,114 mg Subst.: 0,220 ccm N (18°, 741 mm). — 3,601 mg Subst.: 0,196 ccm N (20°, 747 mm). — 4,698 mg Subst.: 0,240 ccm N (21°, 745 mm).

$C_{10}H_{17}O.NH.C_6H_5$.

Ber.	C 78,4	H 9,4	N 5,7
Gef.	„ 78,45, 78,49, 78,46	„ 9,14, 9,79, 9,84	„ 6,12, 6,23
„	„ 78,82, 78,76, 78,37	„ 9,68, 9,74, 9,90	„ 5,81.

Ein Versuch, das Anilid zu hydrieren, fällt negativ aus.

Oxydationen mit Salpetersäure–Eisessig.

30 g Cannabinol werden in der dreifachen Gewichtsmenge Eisessig gelöst und auf 100° erwärmt. Dazu läßt man zunächst 30 ccm Salpetersäure (1,42) tropfen. Man kocht gelinde $^1/_2$ Stunde am geschliffenen Rückflußkühler, dann wird wieder Salpetersäure tropfenweise zugegeben und 8—10 Stunden gekocht, indem man in dem Maße, wie die Oxydation nachläßt, immer wieder Salpetersäure zugibt. Im ganzen braucht man 180—240 ccm Salpetersäure. Nach dem Abkühlen wird unter Umrühren in Eiswasser gegossen, der entstehende Niederschlag abgesaugt und das Filtrat mit Äther extrahiert. Der Niederschlag wird in Äther aufgenommen und durch Ausschütteln mit Soda in einen neutralen und einen sauren Teil getrennt. Der neutrale Teil bildet nach dem Abdampfen des Äthers einen Krystallbrei, der mit Hilfe von Methylalkohol in einen öligen und einen krystallinen Teil getrennt werden kann. Der Äther von der Extraktion des wäßrigen Filtrats gibt bei gleicher Behandlung eine kleine Nachausbeute.

An neutralem, krystallinem Produkt erhält man etwa 10 Proc. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhält man das von Wood schon beschriebene *Nitrocannabino-lacton* in blaßgelben kleinen Prismen vom Schmelzpunkt 177°.

3,797 mg Subst.: 8,340 mg CO_2, 1,74 mg H_2O. — 4,529 mg Subst.: 0,263 ccm N (20°, 743 mm). — 2,893 mg Subst.: 0,164 ccm N (16°, 738 mm). — 2,641 mg Subst.: 0,146 ccm N (22°, 754 mm).

Digitized by Google

$C_{11}H_{11}NO_4$ Ber. C 59,73 H 4,98 N 6,35
Gef. „ 59,90 „ 5,13 „ 6,47, 6,38, 6,34.

Aus dem sauren Teil wurde wieder *Capronsäure* isoliert. Sie destillierte bei 100°, 30 mm Druck als wasserhelle Flüssigkeit, die mit Thionylchlorid gekocht und mit Anilin umgesetzt, *Capronsäureanilid* gibt. Schmelzp. 93°.

3,618 mg Subst.: 9,970 mg CO_2, 2,86 mg H_2O. — 3,610 mg Subst.: 9,950 mg CO_2, 2,880 mg H_2O.

$C_{12}H_{17}ON$ Ber. C 75,38 H 8,89
Gef. „ 75,15, 75,17 „ 8,85, 8,93.

5 g Dihydrocannabinol und ebenso 5 g Acetyl-cannabinol in 15 g Eisessig mit 30—40 ccm Salpetersäure oxydiert, ergaben ebenfalls das bei 177° schmelzende Nitrocannabino-lacton.

Umwandlung des Nitrocannabino-lactons.

Das in siedender Sodalösung nach einiger Zeit lösliche Nitrocannabino-lacton läßt sich, wie Wood es bereits festgestellt hat, am besten mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor zu einem Amin reduzieren.

1 g Nitrocannabinolacton wird in 4 ccm Eisessig gelöst und mit 3 ccm HJ (1,6) und 0,5 g rotem Phosphor 3 Stunden unter Rückfluß gekocht, mit Wasser versetzt, gekocht, filtriert und das Filtrat alkalisch gemacht. Dann wird ausgeäthert, der Äther nach dem Trocknen abdestilliert und der Rückstand mit Salzsäure ausgekocht. Nach dem Filtrieren wird die salzsaure Lösung alkalisch gemacht und abgekühlt, wobei sich weiße Krystalle abscheiden, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmelzp. 117° zeigen. Wood gibt 119° an.

3,451 mg Subst.: 8,520 mg CO_2, 2,160 mg H_2O.

$C_{11}H_{13}NO_2$ Ber. C 69,1 H 6,8 Gef. C 67,35 H 7,01.

Ebenso gelang es, das Lacton (0,2 g) in alkalisch wäßriger Lösung mit $KMnO_4$ (0,3 g) in die aus Wasser prachtvoll krystallisierende Nitrocannabino-lactonsäure (0,1 g) überzuführen. Schmelzp. 228—229°, (Wood 229—230°).

Nachdem diese Substanz einer Ätzkalischmelze bei 240° unterworfen ist, resultiert eine aus Wasser umkrystallisierbare Säure, die erst über 300° zu sintern beginnt. In der Literatur wird die 2-Nitro-isophtalsäure mit einem Schmelzpunkt von über 300° beschrieben (6-Nitro-isophtalsäure schmilzt bei 245°).

Digitized by Google

Versuche zur Darstellung von Tolyl-butyro-lacton-Derivaten.

p-Tolyl-butyro-lacton. 3 g Toluyl-propionsäure[1]) werden in schwach alkalischer Lösung mit kleinen Portionen von 180 g 4-proc. Natriumamalgan versetzt. Es wird schwach erwärmt, von Zeit zu Zeit wird die alkalische Reaktion mit Schwefelsäure abgestumpft. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung wird mit Salzsäure angesäuert und 10 Minuten gekocht, um die Lactonbildung zu beschleunigen. Dann wird mit Soda alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand wird nach einiger Zeit krystallin. Umkrystallisiert aus Alkohol. Schmelzp. 69°.

4,961 mg Subst.: 13,6 mg CO_2, 3,13 mg H_2O.

$C_{11}H_{12}O_2$ Ber. C 75,0 H 6,82 Gef. C 74,76 H 7,06.

p-Tolyl-amino-butyro-lacton. Zuerst wird aus 4,2 g Toluylpropionsäure mit 3 g Nitriersäure in der Kälte und dann durch Erwärmen auf 60—70° *Nitro-toluyl-propionsäure* dargestellt. Umkrystallisiert aus Eisessig, schwachgelbe Nadeln, Schmelzp. 149°.

4,07 mg Subst.: 8,32 mg CO_2, 1,76 mg H_2O. — 3,938 mg Subst.: 0,22 ccm N_2 (190°, 7,29 mm)

$C_{11}H_{11}NO_5$	Ber.	C 55,7	H 4,64	N 5,91
	Gef.	„ 55,88	„ 4,85	„ 6,26.

1,5 g dieser Säure werden in Wasser gelöst und mit 250 g 4-proc. Natriumamalgan reduziert. Aus der salzsauren Lösung wird mit Ammoniak ein Körper ausgefällt, der aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisiert bei 105° schmilzt. Die Mischung mit dem aus Cannabinol gewonnenen Amin (117°), hat einen unscharfen Schmelzpunkt unter 100°.

3,85 mg Subst.: 9,83, mg CO_2, 2,35 mg H_2O.

$C_{11}H_{13}NO_2$ Ber. C 69,1 H 6,8 Gef. C 69,6 H 6,83.

[1]) B. **34**, S. 3828 (1901).

Digitized by Google

Zur Morphologie hochmolekularer Stoffe. I. Faserbildung mit Polyoxymethylen[1]);

von *Hans Wolfgang Kohlschütter.*

Mit 2 Figuren im Text und 34 Figuren auf 3 Tafeln.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.]

(Eingelaufen am 5. August 1930.)

1. Die Aufgabe.

Zahlreiche experimentelle Untersuchungen sind in den letzten Jahren der Frage gewidmet worden, wieweit Erfahrungen über Aggregationsformen fester Stoffe, die der Beobachtung im Gebiet makroskopischer bzw. mikroskopischer Dimensionen zugänglich sind, für *chemische* Zwecke, d. h. zu Aussagen über die Entstehungsweise und die Natur dieser Stoffe ausgenützt werden können. Zu allererst wurden nur einige besonders aufdringliche und in gewissem Sinn zufällige Beispiele berücksichtigt. Mit der Erweiterung des Beobachtungsmaterials wuchs jedoch die Möglichkeit, die Einzelerscheinungen nach bestimmten Gesichtspunkten zu ordnen und methodisch weiter zu verfolgen, so daß gegenwärtig vom Beginn einer *systematischen chemischen Morphologie* gesprochen werden darf.[2])

[1]) 42. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen. Vgl. H. Staudinger und Mitarbeiter.

[2]) Hier handelt es sich nicht in erster Linie um die Beziehungen der chemischen Konstitution zum *Krystallbau*, die seit langem in der „chemischen Krystallographie" verfolgt werden, sondern allgemeiner zu *krystallinen* oder *amorphen Aggregationsformen*, die sich nicht wie einheitliche Krystalle durch Rationalitätsgesetze beschreiben lassen [vgl. K. Weissenberg, Z. physikal. Chem. **139**, 529 (1929)]. Das Bedürfnis des Chemikers trifft sich dabei erneut mit demjenigen des Krystallographen und Mineralogen: In jüngerer Zeit macht sich ja auch auf krystallographischer Seite das Bestreben geltend, die sogen. „krystallinen und amorphen (kolloiden) Aggregationsformen" (vgl. P. Niggli, Lehrb. d. Krystallographie (2. Aufl.), Bd. II, S. 670) für eine exakte Systematik vorzubereiten.

Digitized by Google

Es hat sich gezeigt, daß die vollständige chemische Auswertung einer charakteristischen Aggregationsform nur durch die Kenntnis ihres Bildungsvorgangs gelingt. Und um diese zwangsläufige Verbundenheit von Form und Bildungsweise nachdrücklich zu betonen, ist (sozusagen als ein Grundbegriff chemischer Morphologie) von V. Kohlschütter die Bezeichnung „Bildungsform" eingeführt worden.[1]) Naturgemäß rücken hiermit von vornherein diejenigen Stoffe in den Vordergrund des Interesses, welche nur im festen Zustand existieren; denn bei ihnen sind Stoff- und Formbildung am unmittelbarsten verknüpft. Ihre Besonderheit wurde unlängst u. a. am Beispiel der basischen Kupfersalze diskutiert.[2])

Die Erfahrung lehrt weiter, daß der Reichtum der natürlichen Erscheinungen mit einer begrenzten Zahl reproduzierbarer *Typen* von Bildungsformen bestritten wird, die gewisse Prinzipien der Stoffgestaltung zu verwirklichen scheinen. Einen dieser Typen repräsentieren beispielsweise die sog. „faserigen Formen", zu deren Kenntnis die hier mitgeteilten Versuche beitragen sollen.

Die *Aufklärung von Bildungsformen* ist mit der Konstitutionsbestimmung des Moleküls etwa einer Kohlenstoffverbindung zu vergleichen: Molekül und Bildungsform sind beide in ihrem Sinne chemische Einheiten, in denen eine Organisation des Stoffes herrscht. Diese drückt sich aus in der Abgrenzbarkeit von Gruppen mit spezifischer Reaktionsfähigkeit und in der Verknüpfung dieser Gruppen untereinander. So wie eine Konstitutionsbestimmung mit der Feststellung der Bruttoformel beginnt und dann nach den reaktionsfähigen Gruppen sucht, hat eine morphologische Untersuchung von der sichtbaren Form als dem Gegebenen auszugehen und an ihr die Reaktionsfähigkeit des Stoffes sozusagen zu lokalisieren; auf dieses Vorgehen bezieht sich der Ausdruck „Topochemie".[3]) Als Ziel schwebt hier vor, Stoffbildungsvorgänge im sichtbaren

---

[1]) Vgl. A. **387**, 86 (1912).

[2]) V. Kohlschütter und Labanukrom, Koll. Beih. **29**, 80 (1929); besonders S. 86.

[3]) Helv. chim. acta **12**, 512 (1929); Z. Koll. **42**, 254 (1927).

Digitized by Google

Gebiet an solche im Gebiet molekularer Dimensionen anzuschließen. Den Bemühungen des Morphologen begegnen dann zuweilen diejenigen des Konstitutionschemikers, wenn dieser darauf angewiesen ist, Konstitutionsbestimmungen in *festen Phasen* durchzuführen.

Sehr oft nämlich wird der Versuch gemacht, konstitutionschemische Vermutungen durch morphologische Erfahrungen und umgekehrt morphologische Vermutungen durch konstitutionschemische Erfahrungen zu stützen. Beispiele dafür liefern die Arbeiten über Graphit und Graphitsäure[1]), Siloxen[2]), Cellulose[3]), Lignin[4]), Polyoxymethylen[5]), u. a. Vornehmlich die Chemie hochmolekularer Stoffe ist dadurch ausgezeichnet, daß in ihr morphologische und konstitutionschemische Arbeitsweisen häufig ineinander übergehen. In jedem einzelnen Falle jedoch besteht die Notwendigkeit, besonders zu prüfen, in welchem Maße sich die beiden tatsächlich ergänzen können!

Ein anschauliches Beispiel für diese Verhältnisse liefert gegenwärtig die Chemie der hochpolymeren *Polyoxymethylene*, welche in einer ausführlichen Mitteilung von H. Staudinger zuletzt zusammenfassend beschrieben wurde. Die im folgenden mitzuteilenden Beobachtungen schließen sich eng an die Resultate von H. Staudinger und seinen Mitarbeitern an.

An den entsprechenden Stellen wird genau darauf hingewiesen, und zwar wird hauptsächlich die zusammenfassende Arbeit in A. 474, 145 (1929) zitiert, um das Nachschlagen zu erleichtern.

Ein Punkt nur sei vorangestellt. Unter den hochpolymeren Polyoxymethylenen liegen Stoffe vor, die mit allen ihren

---

[1]) V. Kohlschütter, Z. anorg. Chem. **105**, 35 u. 121 (1919); K. A. Hofmann, U. Hofmann, B. **59**, 2433 (1926); U. Hofmann, B. **61**, 435 (1928); K. H. Meyer, Z. angew. Chem. **41**, besonders S. 945 (1928).

[2]) H. Kautsky, Z. anorg. Chem. **139**, 135 (1924); **147**, 81 (1925).

[3]) Z. Bsp.: R. O. Herzog, B. **57**, 329 (1924); K. Hess, Biochem. Z. **203**, 409 (1929); M. Lüdtke, A. **466**, 27 (1929); M. Lüdtke, Melliand Textilberichte **10**, 445, 525 (1929); K. H. Meyer, Z. angew. Chem. **41**, 935 (1928).

[4]) Z. Bsp.: K. Freudenberg, H. Zocher, W. Dürr, B. **62**, 1814 (1929).

[5]) H. Staudinger, A. **474**, besonders S. 248 (1929).

Digitized by Google

charakteristischen Merkmalen nur im festen Zustande als solche bestehen.[1]) Zur Aufklärung ihrer Konstitution sind Tatsachen aus vier Erfahrungsbereichen benutzt worden: das Reaktionsvermögen, die Analysenergebnisse, röntgenographische Daten und die Schlüsse, welche für Kohlenstoffverbindungen aus homologen Reihen gezogen werden können und von H. Staudinger im Falle der hochpolymeren Stoffe auf „polymer-homologe Reihen" übertragen worden sind. Die röntgenographischen Aussagen über den Feinbau der hochpolymeren unlöslichen Polyoxymethylene und rückwirkend dann auch der niederpolymeren löslichen Polyoxymethylene wurden dadurch sehr viel sicherer, daß es zufälligerweise gelang, ein Polyoxymethylenpräparat, das im allgemeinen als lockeres Pulver entsteht und infolgedessen nur zu Debye-Aufnahmen taugt, in einem Zustand höherer Ordnung zu untersuchen, d. h. ein „Faserdiagramm" von ihm aufzunehmen. Bei der Sublimation schwefelsäurehaltiger Polyoxymethylene erschienen gelegentlich in dem ebenfalls hochpolymeren Sublimat unter speziellen Bedingungen sehr dünne *Fasern*. Und in einigen dieser Faserexemplare ließ sich die Orientierung der für Polyoxymethylene typischen CH_2O-Ketten von noch unbekannter Länge parallel zur Faserachse erkennen.

Man war zuerst naturgemäß versucht, einen ganz unmittelbaren Zusammenhang zwischen der Ausbildung von sehr langen Kettenmolekülen und der faserigen Aggregationsform anzunehmen.[2]) Unverständlich blieb nur, warum in manchen auf dieselbe Weise gewonnenen Fasern eine regellose Lagerung von Polyoxymethylen-Krystalliten festzustellen war, in anderen sich die ursprünglich nachweisbare Parallelorientierung derselben zur Faserachse allmählich wieder verlor und als instabil erwies.

Auch die chemische Beständigkeit der Fasern und die Reproduktion ihrer Bildung führte zu sich widersprechenden Ergebnissen.

---

[1]) H. Staudinger nennt sie „einaggregatige Stoffe"; A. **474**, 150, Anm. 1.

[2]) Vgl. Z. Kr. **70**, 209 (1929).

Digitized by Google

Aus diesem Grunde regte H. Staudinger selbst die morphologische Untersuchung der Polyoxymethylen-Fasern an. Sie war für die spezielle Chemie der Polyoxymethylene in gleicher Weise wie für die allgemeine chemische Morphologie von Interesse, weil es hier möglich schien, mehr als in anderen Fällen etwas über die *Bildung* von Fasern, der bevorzugten Erscheinungsform in vielen wichtigen Stoffsystemen, zu erfahren.

2. Die präparative Darstellung von Polyoxymethylenfasern.

Wird β-Polyoxymethylen[1]), das man durch Einwirkung von $^1/_{10}$ Volumen konzentrierter Schwefelsäure auf etwa 28-proc. Formaldehydlösung erhält und das normalerweise einen geringen Schwefelsäuregehalt aufweist, im trocknen Reagensglas erhitzt, dann zersetzt sich das lockere weiße Pulver bei etwa 100 bis 130° ohne vorher zu schmelzen und unter Hinterlassung eines geringen, meist braungefärbten Rückstandes rasch zu gasförmigem Formaldehyd, der sich an kälteren Stellen des Gefäßes gleich wieder als hochpolymeres Produkt in weißen krystallinischen Krusten oder als formloser zusammenhängender Beschlag absetzt. Es findet scheinbar eine regelrechte „Sublimation" statt.

α- und γ-Polyoxymethylen[2]) zersetzen sich bei etwas

[1]) β-Polyoxymethylen: A. **474**, 245 (1929) (Darstellung u. Eigenschaften), S. 248 (Faserbildung bei der Sublimation), S. 256 (Verhalten beim Sublimieren im evakuierten Rohr).

β-Polyoxymethylenpräparate, wie sie durch Fällung aus Lösung erhalten werden, sind durch Auswaschen nie vollständig von Schwefelsäure zu befreien. Es wurde ihnen deshalb gelegentlich die Natur von Sulfosäureestern des Polyoxymethylens zugeschrieben: O_3SH-O-(CH_2O)-H. Vgl. z. B. A. **474**, 246 Anm. 1 (1929), oder Z. physik. Chem. **126**, 431 (1927).

[2]) α-Polyoxymethylen: A. **474**, 243 (1929) (Darstellung und Eigenschaften), S. 253 (Verhalten beim Sublimieren im evakuierten Rohr).

Fällt auf Zusatz von $^1/_{10}$ Vol. konz. Schwefelsäure zu etwa 28-proc. Formaldehydlösung als lockeres weißes Pulver aus, das im Gegensatz zu β-Polyoxymethylen durch Auswaschen rasch von Schwefelsäureresten zu befreien ist. Es hat die Eigenschaften hochmolekularer Polyoxymethylen-dihydrate: $HO—(CH_2O)_x—OH$.

Digitized by Google

höherer Temperatur und verflüchtigen sich dann im offenen Gefäß fast vollständig, ohne so schnell wieder einen Rauch und festen Beschlag zu liefern.

Wird die Sublimation von β-Polyoxymethylen (β-Sublimation) in einem zugeschmolzenen Rohr bei etwa 100° vorgenommen, dann schlägt sich im kalten Teil des Rohres fast das gesamte Polyoxymethylen wieder nieder: dichte Krusten sind untermischt mit langen, durchsichtigen Nadeln von krystallisiertem Trioxymethylen[1]), die sich zum Teil in Petroläther lösen. Sehr oft treten gleichzeitig *Fasern*[2]) auf, die mehrere Zentimeter lang sein können und sich durch ihre Unlöslichkeit in Petroläther und ihre Undurchsichtigkeit deutlich von reinem Trioxymethylen unterscheiden lassen; sie bestehen aus hochpolymerem Polyoxymethylen. Bei fortdauernder Sublimation verzweigen sie sich immer mehr, schließlich erfüllen sie womöglich den ganzen Querschnitt des Rohres als ein dichtes Netzwerk: Tafel I, 1 (1 mal).[3])

Aus solchen Sublimationsprodukten stammten die von H. Staudinger, R. Signer, G. Mie und J. Hengsten-

---

γ-Polyoxymethylen: A. 474, 218ff. (1929) (Darstellung und Eigenschaften), S. 229 (Verhalten beim Sublimieren im evakuierten Rohr).

Fällt auf Zusatz von $^4/_{10}$ Vol. konz. Schwefelsäure zu etwa 28-proc. Formaldehydlösung bei Gegenwart von kleinen Mengen Methylalkohol aus. Die letzten Spuren Schwefelsäure sind durch Auswaschen schwer zu entfernen. Außerdem enthalten die Präparate immer etwa 1 Proc. Methylalkohol; sie haben die Eigenschaften von hochmolekularen Polyoxymethylen-dimethyläthern: $CH_3O—(CH_2O)_x—OCH_3$.

[1]) Trioxymethylen: A. 474, 258 (1929). Vgl. auch Anm. 2 auf S. 247. Reines Polyoxymethylen der Zusammensetzung $(CH_2O)_3$. Niedermolekulare Substanz, die leicht krystallisiert, flüchtig und in Wasser u. a. löslich ist.

[2]) Es liegt im Sinne dieser Arbeit, als „Fasern" alle die Aggregationsformen zu bezeichnen, die dem Sprachgebrauch nach mit dem Wort gemeint sind: Gebilde mit einer bevorzugten Wachstumsrichtung, zunächst ohne Rücksicht darauf, ob diesen makroskopischen bzw. mikroskopischen Fasern auch eine feinbauliche Faserstruktur im Sinne von Polanyi [N. W. 16, 285 (1928)] entspricht, welche in der Gleichrichtung submikroskopischer Krystallite um eine gemeinsame Achse besteht und sich im Röntgendiagramm durch das Auftreten von Schichtlinien verrät.

[3]) Die der Bildnummer in Klammern beigesetzten Zahlen bedeuten hier und im folgenden die lineare Vergrößerung.

Digitized by Google

berg[1]) zu Röntgenaufnahmen benutzten Fasern. Doch führte diese Art der β-Sublimation nicht immer zu einer befriedigenden Ausbeute; oft blieben die Fasern ganz aus, auch wenn das verwendete β-Polyoxymethylen scheinbar unverändert dargestellt worden war.

In zahlreichen β-Sublimationen, die unter gleichbleibenden Bedingungen mit je 5 g Substanz im evakuierten Rohr systematisch durchgeführt wurden, erwiesen sich zunächst das *Alter*, der *Trocknungsgrad* und vor allem der *Schwefelsäuregehalt* des Ausgangspräparates von Einfluß auf die Ausbeute und die Art der Faserbildung.

Die Ausbeute konnte natürlich nur geschätzt werden; doch waren die Unterschiede so offensichtlich, daß es genügte, „keine", „geringe", „überwiegende" Faserbildung festzustellen.

Alter: Das frischgefällte β-Polyoyxmethylen wurde solange mit kaltem destilliertem Wasser ausgewaschen, bis im Waschwasser die Schwefelsäurereaktion ausblieb. Eine mit konzentrierter Salpetersäure aufgeschlossene Probe der Substanz enthielt dann immer noch Schwefelsäure in eben nachweisbarer, quantitativ jedoch nicht mehr bestimmbarer Menge. Das Präparat wurde lufttrocken aufbewahrt. Im Abstand von 24 Stunden wurden Sublimationen durchgeführt. Die Faserausbeute stieg bis zum vierten Tag und nahm dann wieder rasch ab. Es gab einen optimalen Zeitpunkt für die Verwendung des Präparates zur Faserdarstellung, doch verlief sein Alterungsprozeß in den einzelnen Fällen verschieden rasch. Er war seinerseits abhängig vom Schwefelsäure- und Feuchtigkeitsgehalt der Präparate. Deutlich schwefelsäurehaltige Präparate „alterten" langsamer.

Trocknungsgrad: Wurden die β-Polyoxymethylenpräparate unmittelbar nach dem Auswaschen in ganz feuchtem Zustand zur Sublimation gebracht, dann spülte das sich im kalten Teil des Rohres kondensierende Wasser die an der Wand sich bildenden Niederschläge zum Teil wieder fort, verschmierte sie, zu einer eigentlichen Faserbildung kam es nicht. Lufttrockene und gleichlang über Phosphorpentoxyd aufbewahrte Präparate zeigten zuweilen erkennbare Unterschiede; sehr oft schien in den letzteren der zur Sublimation günstige Zeitpunkt rascher überschritten, ihre ursprünglich krümlige Beschaffenheit verschwand eher und sie zerfielen zu einem äußerst feinen Pulver. Die Einflüsse der Feuchtigkeit traten jedoch ganz zurück gegenüber denjenigen des Schwefelsäuregehaltes, der wiederum geringe Änderungen des Feuchtigkeitsgehaltes mit sich bringen konnte.

Schwefelsäuregehalt: Es wurde auch in diesem Zusammenhang wieder versucht, den nach dem Auswaschen der Präparate verbleibenden

[1]) Z. physik. Chem. 126, 423 (1927).

Digitized by Google

Schwefelsäuregehalt quantitativ zu bestimmen. Die Werte waren nicht befriedigend reproduzierbar; sie schwankten von 0,1—0,3 Proc. Schwefelsäure. Da außerdem die merkwürdige Tatsache besteht, daß ursprünglich schwefelsäurefrei gewaschene Präparate nach einiger Zeit wieder schwefelsäurehaltiges Waschwasser lieferten[1]), mußte versucht werden, den Einfluß der Schwefelsäure auf die Sublimationserscheinungen qualitativ zu beurteilen.

Einheitlich dargestellte Präparate von β-Polyoxymethylen wurden in zwei Teile geteilt, Teil I durch sehr häufiges Dekantieren solange ausgewaschen, bis das Waschwasser mit Bariumchlorid keine Trübung mehr gab, Teil II nur solange gewässert, daß die Schwefelsäurereaktion des Waschwassers deutlich blieb. Beide Teile wurden lufttrocken aufbewahrt und in Proben zu gleichen Zeiten zur Sublimation gebracht. Das „schwefelsäurearme" Präparat lieferte nach 3—4 Tagen wenig, später keine Fasern mehr, das „schwefelsäurehaltige" behielt die Fähigkeit, reichlich Fasern zu liefern, unbeschränkte Zeit.

Da es nicht anging, den günstigen Schwefelsäuregehalt durch die Beschränkung des Auswaschprozesses gerade in den engen Grenzen zu halten, wurden schließlich gut ausgewaschene und zur Faserdarstellung deswegen ungeeignete Präparate nachträglich wieder mit Schwefelsäure verrieben. Die zugesetzte Schwefelsäuremenge variierte zwischen 1,6 und 0,4 Proc. des Trockenpräparates. Immer begünstigte zunehmender Schwefelsäuregehalt die Faserausbeute. Schließlich aber wurde ein „zu hoher" Schwefelsäuregehalt erreicht, bei dem keine Fasern von Polyoxymethylen, sondern entsprechend der Darstellungsweise für Trioxymethylen nur die eisblumenartigen Krystalle des letzteren im Sublimat erschienen.

Die β-Sublimation im geschlossenen und aufrechtstehenden Rohr lieferte zwar u. U. genügende Mengen Polyoxymethylenfasern, erlaubte jedoch nicht, den *Wachstumsprozeß* der Fasern zu verfolgen, der den wichtigsten Aufschluß über die Ursachen ihrer Mannigfaltigkeit geben konnte. Deshalb wurde die Sublimation schließlich im strömenden inerten Gas, in einem offenen und horizontal liegenden Rohr durchgeführt.

Durch ein wagerechtes, 1,8 cm weites, 1 m langes Rohr, das am einen Ende über 30 cm auf genau regulierbarer Temperatur gehalten werden konnte, strömte ein Gas mit gemessener Geschwindigkeit (meist 1,5 Liter pro Stunde). In der Mitte der erwärmten Stelle befand sich ein Schiffchen mit 1 g eines Polyoxymethylenpräparates. Die Mündung des Rohres war gegen Luftfeuchtigkeit geschützt. Die kalten Stellen des Rohres konnten während der Sublimation mit einem Mikroskop (Vergrößerung bis 80mal) abgesucht werden.

[1]) Vgl. A. 474, 246, Anm. 1 (1929).

Digitized by Google

Mit dieser Anordnung waren folgende Faktoren zu variieren: 1. das zur Sublimation benutzte Ausgangspräparat, 2. die Sublimationstemperatur, 3. die Zeitdauer der Sublimation, 4. die Strömungsgeschwindigkeit des den Formaldehyd mitführenden Gases, 5. die Stoffart und Reinheit des strömenden Gases, 6. die Temperatur der Abscheidungstellen, 7. der Druck im Sublimationsrohr.

3. Das Wachstum der Polyoxymethylenfasern.

Eine sehr große Zahl von Sublimationsversuchen war auf den Einfluß der aufgezählten Faktoren auf die Faserbildung gerichtet. Einzelerscheinungen wurden dabei solange verfolgt, bis ihre Reproduzierbarkeit sicher stand und sich ein unveränderlicher Zusammenhang zwischen ihnen erkennen ließ. Die folgenden Beschreibungen beziehen sich deshalb nicht auf eine einmalige Beobachtung, sondern geben das Resultat von *Serien*versuchen wieder.

Eine zu Fasern führende Sublimation verlief etwa folgender maßen: Während durch das scharf getrocknete Sublimationsrohr gereinigter Stickstoff mit konstanter Geschwindigkeit strömte, stieg die Temperatur an der Stelle des Polyoxymethylenpräparates sehr langsam, bis im kalten Teile des Rohres die ersten Anzeichen beginnender Sublimation sichtbar wurden, d. h. ein gleichmäßiger Beschlag von Polyoxymethylen an der Wand sich bildete oder vereinzelte Trioxymethylenkrystalle quer durch das Rohr anschossen. Von diesem Augenblick an wurde die Temperatur konstant gehalten und die sich nun folgenden Erscheinungen mit möglichster Genauigkeit registriert.

Zuerst verschwand der *matt weiße* Beschlag polymerisierten Formaldehyds an der dem erwärmten Teil des Rohres zunächst gelegenen (kalten) Stelle wieder und machte einem *flüssigen*, klaren Beschlag Platz. Wenig später traten an verschiedenen Stellen des Rohres durchsichtige, sehr dünne Krystallnadeln von Trioxymethylen auf, welche an der Wand in der Mitte kleiner Krystallrosetten ansetzten und mit großer Geschwindigkeit quer durch das Rohr wuchsen.

Digitized by Google

An der gegenüberliegenden Wandstelle zerteilten sie sich wieder in radial auseinanderlaufende Nädelchen oder wuchsen in einem Winkel quer durch das Rohr zurück. Und fast gleichzeitig schossen (deutlich durch Keimwirkung der Nadeln ausgelöst) lange Krystalle in dem erwähnten flüssigen Beschlag längs der Rohrwand an; er erstarrte zu einer eisblumenartig gezeichneten Kruste, blieb aber noch durchsichtig. Dann nahm der *matt weiße* Beschlag längs der ganzen Rohrwand etwas zu. Die quer durch das Rohr wachsenden Krystallnadeln vermehrten sich, und um ihre Ansätze an der Wand bildeten sich zuweilen in dem matt weißen Beschlag von Polyoxymethylen kleine Höfe aus.

Bis zu diesem Punkte traten die einzelnen Erscheinungen in allen Versuchen in derselben Reihenfolge und bei gleich gehaltenen Bedingungen auch in fast gleichen Zeitabständen auf. Im späteren Stadium der Sublimation war die Regelmäßigkeit geringer. Charakteristische Beobachtungen über die weitere Ausbildungsweise der Niederschlagsprodukte sind unter 1. bis 9. beschrieben.

1. Die quer durch das Rohr gewachsenen durchsichtigen Krystallnadeln wurden *trüb*. Bei dickeren Exemplaren setzte die Trübung sehr oft am einen oder an beiden ihrer Enden an und schritt dann mit verfolgbarer Geschwindigkeit durch sie gegen die Mitte hin fort; vgl. Fig. 1 (I). Der Vorgang erweckte den Eindruck einer inneren Umwandlung der Krystalle. Durch ihn erfuhren die Nadeln eine Längsdehnung. Sie erschienen nun nicht mehr quer durch das Rohr gespannt, sondern deutlich

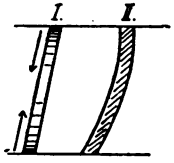


Fig. 1.

durchgebogen; vgl. Fig. 1 (II). Die Trübung konnte auch in der Nadelmitte beginnen und sich mit einer *scharfen* Trennungslinie nach beiden Seiten hin ein Stück weit ausbreiten. An dünneren Exemplaren der Nadeln war sie plötzlich da. Sie

Digitized by Google

stellte die Vorstufe einer mehr oder weniger sich auswachsenden Verästelung der ursprünglich vollständig glatten Nadel dar; es entstanden nun erst die eigentlich „faserig" erscheinenden Gebilde: Tafel I, 2 (2mal). (Die Strömungsrichtung im Sublimationsrohr ist durch den Pfeil bezeichnet!) In einem gut getrockneten Sublimationsrohr konnte bei sorgfältiger Konstanz der Bedingungen unter Umständen fast alle wieder abgeschiedene Substanz in Form solcher diskreter Fasern erhalten werden.

2. Auch die krystallinische, *an der Wand haftende Kruste* bekam nach dem Trübwerden ein mehr „faseriges" Aussehen: Tafel I, 3 (1,5mal).

3. Einzelne, quer durch das Rohr gewachsene Krystallnadeln verschwanden während der Sublimation, ohne sich vorher zu trüben, wieder vollständig, oder erlitten gerade während ihres Verdampfens die Trübung, mit der ihre Flüchtigkeit zum Teil verloren ging. Oft wurde an der Spitze einer solchen durch Verdampfen sich zusammenziehenden Krystallnadel nichtflüchtige Substanz ausgestoßen, die sich dann zu einem lockeren Knäuel zusammenrollte und als Rückstand verblieb. Gelegentlich auch sprangen von der Oberfläche der verdampfenden Krystallnadeln nichtflüchtige faserige Splitter ab.

4. Die Bilder Tafel II, 6 und 7, Tafel I, 4 (2—5mal) beziehen sich auf Veränderungen, welche die quer im Sublimationsrohr gewachsenen Krystallnadeln neben der Trübung hin und wieder erfuhren: sie waren deutlich starken *inneren Spannungen* unterworfen. Die erst scharf begrenzte, durchsichtige Nadel von 6 hat sich in 7 kontrahiert. Oft führten solche Spannungen auch zu starken Verkrümmungen wie in 5 (während der Sublimation aufgenommen!).

5. Durch frühzeitige Unterbrechung der Sublimation konnte die nachträgliche Veränderung der gebildeten Krystallnadeln vermieden werden. Ihre Eigenschaften ließen sich dann mit denjenigen von *Trioxymethylen* identifizieren. Unter dem Mikroskop war es leicht, ihre Reinheit zu prüfen; meistens verdampften sie nicht restlos, sondern hinterließen eine Spur nichtflüchtiger Substanz.

Digitized by Google

6. Wurde die Sublimationsdauer über das Trübwerden der Krystallnadeln verlängert, dann bildeten sich zuerst in regelmäßigen Abständen) *seitliche Ansätze* senkrecht zur Längsachse der Faser aus. Diese Ansätze verlängerten sich später unregelmäßig, so daß das Gebilde Tännchenform annahm: Tafel II, 17 (47 mal).

7. Bei einer nur geringen Steigerung der Sublimationsgeschwindigkeit wurden die beschriebenen Stufen der Faserbildung rascher durchlaufen. Unter Umständen entstand fast momentan aus einem das Rohr erfüllenden Rauch ein watteartig voluminöser Niederschlag, der aber wieder durch und durch aus Fasern bestand; vgl. Tafel I, 1.

8. Einflüsse der Stoffart und der Reinheit des die Formaldehyddämpfe mitführenden Gases auf die Ausbildung der Fasern machten sich nur in ganz untergeordnetem Maße geltend. Wichtig war jedesmal nur der Feuchtigkeitsgrad. Bei zu hohem Wasserdampfgehalt der Gase löste das sich im kalten Teile des Rohres kondensierende Wasser die Krystallisationskeime auf, es beschleunigte die Polymerisation des Formaldehyds an der Rohrwand und führte lediglich zu verschmierten Beschlägen.

Ein ganz geringer Feuchtigkeitsgehalt konnte die Ausbildung der *quer* im Rohr wachsenden Fasern, nicht aber der faserigen Krusten an der Rohr*wand* verhindern. Das findet seine Erklärung vermutlich in folgendem: Vorstufe einer quer im Sublimationsrohr wachsenden Faser von nichtflüchtigem Polyoxymethylen ist eine Krystallnadel von Trioxymethylen. Diese schießt von einem an der Rohrwand haftenden Tröpfchen von unterkühltem Trioxymethylen aus an, wobei der erste Keim durch die Oberflächenspannung des Tropfens gerichtet wird; die Nadelstellung ist unabhängig von der Strömungsrichtung des stoffzuführenden Gases. Die Oberflächenspannung des Tropfens aber erleidet durch Adsorption von Wasser, dessen Menge zu seiner Auflösung noch nicht genügt, eine starke Beeinflussung, so daß bei der Erstarrung nur noch Krystallnadeln längs der Rohrwand anschießen. Die gleiche Wirkung war mit Spuren von Alkohol, Benzol, Äther usw. zu erzielen.

Digitized by Google

9. Höhere Temperatur der Stellen, an denen sich sonst bei der Sublimation Trioxymethylen-Krystalle abschieden, Durchführung der Sublimation bei geringerem Druck begünstigten die Verdampfung des Trioxymethylens und verhinderten infolgedessen indirekt die Ausbildung der Polyoxymethylenfasern.

Alle Erscheinungen beim Wachstum der zentimeterlangen Polyoxymethylenfasern, die aus nichtflüchtiger Substanz bestehen, weisen auf einen unmittelbaren Zusammenhang ihrer Bildung mit dem Krystallisationsvermögen der leichtflüchtigen Substanz Trioxymethylen hin.

4. Die Eigenschaften der Polyoxymethylenfasern.

Trotz der verhältnismäßig übersichtlichen Darstellungsweise der Fasern machte es bei der eingehenden Untersuchung ihrer Eigenschaften zunächst Schwierigkeiten, aus dem mannigfaltigen Fasermaterial gleich ein einheitliches Bauprinzip herauszulesen. Nach einiger Erfahrung aber konnten *Typen von Fasern* unterschieden werden. Es erwies sich als zweckmäßig, zuerst diese verschiedenen Typen getrennt zu studieren, und nachträglich dann das Gemeinsame an ihnen aufzusuchen. Es wurden ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften geprüft und mit ihren charakteristischen morphologischen Merkmalen in Beziehung gebracht.

Experimentelles.

Am Ende einer Sublimation, wenn durch trockenen Stickstoff alles nicht polymerisierte Formaldehydgas aus dem waagerechten Sublimationsrohr vertrieben war, wurden die Fasern mit einem scharfkantigen Glasstab vorsichtig von der Rohrwand abgelöst, auf passend zugeschnittene, in das Rohr eingeschobene Objektgläser gebracht, unter dem Mikroskop sortiert und die unterscheidbaren Typen in Wägegläschen gesammelt. Innerhalb eines Typs waren die Objekte von einer auffallenden Gleichmäßigkeit. Der Transport der manchmal weniger als 0,02 g wiegenden, sehr empfindlichen Fasern geschah unter Vermeidung jeden Druckes an Klebwachsspitzen. Ihre absolute Größe ist aus den Vergrößerungszahlen der Photographien zu ersehen, die in Klammern der Bildnummer beigefügt sind.

Auch hier beziehen sich alle Mitteilungen nur auf Erscheinungen, deren Reproduzierbarkeit durch Serienversuche

Digitized by Google

sichergestellt ist. Jede Faser wurde unter dem Mikroskop nach einem Schema untersucht, das durch die Erfahrungen über die Eigenschaften von α-, β- und γ-Polyoxymethylen und Trioxymethylen (vgl. Anm. S. 80), mit denen in den Sublimationsprodukten gerechnet werden mußte, gegeben war. Im Gegensatz zu den hochpolymeren Modifikationen ist Trioxymethylen in *Wasser*, *Petroläther* löslich; α- und β-Polyoxymethylen unterscheiden sich von γ-Polyoxymethylen durch ihre Angreifbarkeit durch verdünnte *Natronlauge.*[1]) *Ammoniakalische Silbernitratlösung* wird von α- und β-Polyoxymethylen ziemlich rasch[2]), von γ-Polyoxymethylen[3]) kaum und von Trioxymethylen nicht reduziert. Wichtig war außerdem die *mechanische Festigkeit*, das *optische Verhalten* und das *Röntgendiagramm* der Fasern.

Die Resultate der systematischen topochemischen Untersuchung sind zunächst tabellarisch und auszugsweise wiedergegeben. Eine zusammenfassende Beschreibung schließt sich an.

Vgl. Tafel II u. III, 8—25.

Fasertyp 1: Bild 8 (147mal). Wächst quer im Sublimationsrohr. Flach, mit gefiedertem Rand. Randzone meist durchsichtig. Im frischen Zustand glänzend; wird allmählich matt.

Zersplittert unter leichtem Druck parallel der Faserachse: *Bild 9* (147mal). Wasser, Petroläther löst Zwischensubstanz heraus; der Rückstand hat parallelfaserige Struktur mit verschieden ausgeprägtem Zusammenhang: *Bild 10* und *11* (147mal). 0,1 n NaOH (kalt) zerstört die Faser rasch. Aus ammoniakalischer Silberlösung wird langsam und nur an diskreten Stellen der Faser Silber abgeschieden; später entsteht oft ein Silberspiegel um die Faser. Bei etwa 150° knickt die Faser zusammen; sublimiert ohne Rückstand.

+ Nicol: Einheitliche Auslöschungsrichtung parallel und senkrecht zur Faserachse. Röntgenaufnahme: normales Pulverdiagramm von Polyoxymethylen; selten Andeutungen von Häufungsstellen, die bei Wiederholung der Aufnahme meistens fehlten.

Fasertyp 2: Bild 12 (2mal). Wächst quer im Sublimationsrohr. Dick, rund, undurchsichtig, mit körniger Oberfläche.

Hart; zerbröckelt unter kräftigem Druck unregelmäßig: *Bild 13* (147mal). Dünnere Exemplare verschmieren dabei, härtere Bestandteile werden an den Rand gedrängt: *Bild 14* (147mal). Dicke Exem-

[1]) A. 474, 222. [2]) Ebenda, S. 252, 254.
[3]) Ebenda, S. 229.

Digitized by Google

plare enthalten einen Kanal, der bei vorsichtigem Druck freigelegt werden kann; eindringende Flüssigkeit (Wasser oder Petroläther) verdrängt dann die Luft aus ihm: *Bild 15* (50mal). 0,1 n NaOH greift dabei die Seitenwände des Kanals an, so daß die Luft auch seitlich austreten kann: *Bild 16* (50mal). Unter ammoniakalischer Silberlösung wird die Faser rasch geschwärzt. Außerdem bildet sich um sie ein starker Silberspiegel. Die Faser knickt bei 80—90° zusammen; sublimiert bei etwa 120°.

+ Nicol: Aggregatpolarisation, oder undurchsichtig. Röntgenaufnahme: Pulverdiagramm von Polyoxymethylen.

Fasertyp 3: Bild 17 (47 mal). Wächst quer im Sublimationsrohr. Faser mit seitlichen Ansätzen. Mittelstrang flach, zum Teil durchsichtig. Die seitlichen Ansätze sind Ketten kleinster tropfenförmiger Teilchen: *Bild 18* (275 mal).

Bei geringem Druck zerbröckeln die seitlichen Ansätze: der Mittelstrang bleibt erhalten. Wasser, Petroläther ohne tieferen Einfluß. 0,1 n NaOH (kalt) zerstört die seitlichen Ansätze sofort: *Bild 19* (unmittelbar nach Beginn der Einwirkung aufgenommen 147 mal). Der Mittelstrang zerfällt allmählich. Ammoniakalische Silberlösung: Silberabscheidung zuerst in den Mittelpunkten der kleinen Tropfen der Ansätze; Schwärzung des Mittelstrangs sehr viel später und dann meistens nur an diskreten Stellen. Faser knickt bei 120—130° zusammen. Sublimiert bei etwa 140°.

+ Nicol: Mittelstrang zeigt einheitliche Auslöschungsrichtungen senkrecht und parallel zur Faserachse; die Tropfen der seitlichen Ansätze zeigen Aggregatpolarisation: „Sphärolithstruktur". Röntgenaufnahme der Gesamtfaser unmöglich.

Fasertyp 4: Bild 20 (275 mal). Haftet am einen Ende fest an der Glaswand; wächst quer in das Sublimationsrohr hinein, ohne die gegenüberliegende Wandstelle zu erreichen. Flach, durchsichtig, mit ausgesprochener Längsstreifung: „parallelfaserig".

Biegsam. Druckunempfindlich. Wasser, Petroläther ohne tieferen Einfluß. 0,1 n NaOH (kalt) zerstört die Faser in 2 Stunden meistens nicht; in der Wärme langsame Aufspaltung und Zerstörung; Einzelteile widerstehen stundenlang. Ammoniakalische Silberlösungen: In einer halben Stunde keine Silberabscheidung; nach 1 Stunde Schwärzung an vereinzelten Stellen. Bei 130—140° Sublimation.

+ Nicol: Einheitliche Auslösungsrichtung senkrecht und parallel zur Faserachse. Röntgenaufnahme: Pulverdiagramm von Polyoxymethylen und außerdem 6 auffallende Häufungsstellen auf dem innersten Ring; vgl. Tafel I, 4.

Fasertyp 5: Bild 21 (50 mal). Aussehen, Biegsamkeit, chemisches Verhalten gleich wie Fasertyp 4. Unterschied: seitliche Ansätze, die eine stellenweise Verbreiterung des Mittelstranges darstellen. Die Ansätze haben dieselbe parallelfaserige Struktur, zwischen + Nicol dieselben Auslösungsrichtungen wie der Mittelstrang. An den Enden der Streifen

Digitized by Google

rundliche Köpfe, die Aggregatpolarisation zeigen. *Schematische Darstellung in Fig. 2:* die kleinen Pfeile weisen auf die rundlichen Köpfe.

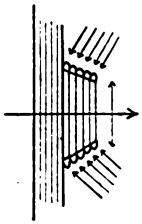


Fig. 2.

0,1 n NaOH löst diese Köpfe sofort weg, der Rückstand ist widerstandsfähiger: *Bild 22.* (275 mal. Unmittelbar nach Beginn der Einwirkung aufgenommen! Die Köpfe sind weggelöst, die parallelfaserige Struktur des Ansatzes und des Mittelstranges ist deutlich!) Ammoniakalische Silberlösung: die Köpfe der seitlichen Ansätze werden rasch geschwärzt, sonst wie bei Fasertyp 4.

Fasertyp 6: Bild 23 (50 mal). Fest an der Wand des Sublimationsrohres haftende faserige Krusten, die sich an der Stelle eines ursprünglich flüssigen Beschlages gebildet haben; vgl. Tafel I, 3 und Abschnitt 3.

Diese Fasern wachsen von einzelnen Zentren *radial* auseinander.

Druckunempfindlich. Nicht biegsam, zerbrechlich. Wasser, Petroläther ohne tieferen Einfluß auf die Struktur; nach dem Abdunsten der Flüssigkeiten ist der ursprüngliche Glanz der Fasern meistens verloren gegangen. 0,1 n NaOH (kalt) löst Zwischensubstanz heraus; Rückstand wird erst in der Wärme allmählich zerstört: *Bild 24* (vor der Einwirkung), *Bild 25* (unmittelbar nach der Einwirkung); 50 mol. ammoniakalische Silberlösung wird kaum reduziert. Bei 120° etwa Sinterung, dann Sublimation ohne Rückstand.

+ Nicol: einheitliche Auslöschungsrichtungen parallel und senkrecht zur Faserachse. Röntgenaufnahme: ausgesprochene Häufungsstellen neben normalen Debye-Scherrer-Kreisen, „Faserdiagramm".

Zusammenfassende Beschreibung der Fasertypen.

Werden die Erfahrungen über die *Darstellung*, das *Wachstum* und die *Eigenschaften* der Polyoxymethylenfasern (Abschnitt 2, 3 und 4) zusammengefaßt, dann ergibt sich folgendes Bild:

Bei der Erhitzung schwefelsäurehaltiger Polyoxymethylenpräparate entsteht gasförmiger Formaldehyd, der sich rasch wieder in polymerer Form niederschlägt, und zwar bilden sich in den „Sublimations"-Produkten überall da Polyoxymethylen-

Digitized by Google

fasern, wo gleichzeitig die niedermolekulare Substanz Trioxymethylen zur Abscheidung kommt.

1. Dabei können die nadeligen Einkrystalle des Trioxymethylens als Trägersubstanz für den sich wieder polymerisierenden gasförmigen Formaldehyd dienen; sie bedecken sich mit einer Kruste von regellos gelagerten Krystalliten hochpolymeren Polyoxymethylens, und es entstehen auf diese Weise besonders dicke und gleichmäßige Fasern, die äußerlich betrachtet als Polyoxymethylenfasern erscheinen, im Grunde aber eine nichtflüchtige und eine flüchtige Komponente enthalten. Der innere Kern von Trioxymethylen behält seine Eigenschaften, z. B. seine Flüchtigkeit, und bei Gelegenheit (wenn die zerbrochenen Fasern an freier Luft lagern) verdampft er unter Hinterlassung eines nun lufterfüllten Kanals. Die Faser ist dann mehr nur noch eine Röhre von Polyoxymethylen, die leicht zerstört werden und in sich zusammenfallen kann. Es entsteht letzten Endes wieder ein lockeres Haufwerk, das sich von einem etwa aus Lösung gefällten Polyoxymethylenniederschlag (α- oder β-Polyoxymethylen) eigentlich nicht unterscheidet. Fasertyp 2, Tafel II, 12—16.

2. Im Gegensatz dazu fallen diejenigen Fasern auf, bei denen Trioxymethylen und hochpolymeres Polyoxymethylen nicht mehr scharf getrennt nebeneinander zu erkennen sind, obschon auch hier die Vorstufe der Fasern eindeutig eine einheitliche, durchsichtige und scharf begrenzte Trioxymethylennadel war. Die nichtflüchtige Komponente durchsetzt hier die Faser gleichmäßig. In dieser sind nachträglich keine groben Hohlräume zu erkennen, an deren Stelle Trioxymethylen in merklichen Mengen weggedampft sein könnte.

Durch den Trioxymethylenkrystall ist unter dem Einfluß des auf seiner Oberfläche sich polymerisierenden Formaldehyds eine Umwandlung von der Art einer Gitterumwandlung gegangen. Er zersplittert jetzt bei geringerem Druck in lauter faserige Längssplitter parallel zur Nadelachse. Weder das Trioxymethylen noch das hochpolymere Polyoxymethylen vermögen bei der Sublimation allein in solcher Aggregationsform aufzutreten. Beide Stoffarten haben hier formbestimmend

Digitized by Google

aufeinander eingewirkt und sind gemeinsam als integrierende Bestandteile in die Gesamtfaser eingebaut worden.

An frischen Fasern gelingt es noch, etwas lösliche Zwischensubstanz herauszuholen, ältere Fasern sind in dieser Beziehung beständiger — ein Zeichen, daß eine Faser „altert"; immer mehr bekommt sie den Charakter einer einheitlichen hochmolekularen Substanz. Fasertyp 1, Tafel II, 8—11.

3. Noch vollständiger gleichen sich die Eigenschaften von Trioxymethylen und hochpolymerem Polyoxymethylen in den sehr dünnen, glänzenden und biegsamen Fasern des Fasertyps 4, Tafel II, 20, einander an. In ihnen gelingt es nicht mehr, die beiden Komponenten auf Grund ihrer sonst sehr gegensätzlichen Eigenschaften zu trennen. Es ist auffallend, daß sich gerade diese Faserart durch besondere mechanische Festigkeit und chemische Widerstandsfähigkeit auszeichnet.

Da es nie möglich war, die Entwicklung dieser Faserart ebenso stufenweise zu verfolgen wie die der anderen, die Mitwirkung von Trioxymethylen aber auch hier außer Frage steht, muß angenommen werden, daß die strukturbestimmende Wechselwirkung der beiden Stoffarten unmittelbar mit dem Krystall- bzw. Faserwachstum stattgefunden hat. Hier ist nicht erst ein vollständiger Trioxymethylenkrystall als Nadel entstanden, der in zweiter Stufe eine Umwandlung erfahren hätte; die Krystallisation von Trioxymethylen, die Polymerisation von Formaldehyd haben gleichzeitig stattgefunden. Damit stimmt überein, daß dieser Fasertyp vornehmlich da zu beobachten war, wo die Durchmischung von Trioxymethylen und sich polymerisierendem Formaldehyd am vollständigsten geschehen konnte: bei der Sublimation im *zugeschmolzenen* Rohr.

4. Das Längenwachstum einer quer durch das Sublimationsrohr wachsenden Faser ist durch die Rohrdimensionen beschränkt; die ihr bei fortdauernder Sublimation weiter zugeführte Substanz muß sie deshalb durch Dickenwachstum aufnehmen. Bei einer reinen Trioxymethylennadel, die in ihrem eigenen und einheitlichen Dampf wächst, kann das auch tatsächlich geschehen. In der Formaldehyd-Atmosphäre aber verändert sich die Oberfläche der Trioxymethylennadel und

Digitized by Google

der daraus entstehenden Polyoxymethylenfaser mit der Zeit. Die Oberfläche ist plötzlich chemisch und krystallographisch nicht mehr an allen Stellen gleichwertig und daher kommt es unter Umständen nur noch zu unterbrochenen Ansätzen: Fasertyp 5, Tafel II, 21 und 22. Diese wachsen, wie die beiden großen Pfeile in Fig. 2 es andeuten, in zwei Richtungen: parallel der Faser und senkrecht dazu. Und zwar sieht es so aus, als ob die orientierte Anlagerung, welche sich durch die Parallelität der Auslöschungsrichtung dokumentiert, durch eine leicht krystallisierende Komponente (Trioxymethylen) vermittelt würde, in die dann in regelmäßigen Abständen hochpolymeres Polyoxymethylen eingelagert ist. So könnte die auffallende Streifung zustande gekommen sein.

Für die Entwicklung dieser parallelfaserigen Struktur scheint ein bestimmtes Verhältnis von hochpolymerem Polyoxymethylen und Trioxymethylen notwendig zu sein. Man wird dabei an Mischkrystallbildung oder an ein Eutektikum erinnert. Polyoxymethylen, das irgendwie überschüssig ist, wird ausgestoßen und an beiden Enden der Längsstreifen abgelagert; dort bilden sich die rundlichen Köpfe von ungeordnetem Polyoxymethylen aus, die von Natronlauge sofort weggelöst werden. Diese Erklärung, welche ohne Voraussetzung aus den sichtbaren Erscheinungen abgeleitet ist, trifft wahrscheinlich nicht für alle Einzelheiten des Bildungsvorganges dieser Faserart zu; in Wirklichkeit greifen die einzelnen Faktoren noch viel enger ineinander, alle Einzelvorgänge verlaufen hier wahrscheinlich synchron.

5. Die Bildung von Trioxymethylen beim Erhitzen von Polyoxymethylen ist aller Erfahrung nach durch die Anwesenheit von Schwefelsäure bedingt. Seine Konzentration in der Gasphase kann sich während der Sublimation leicht ändern. Nimmt z. B. die Trioxymethylenkonzentration ab, dann wird sein Einfluß als krystallisierende und ordnende Komponente an der Abscheidungsstelle geringer. Und so kann allmählich eine Änderung des Bauprinzips einer Faser statthaben, mit der wiederum Änderungen ihrer chemischen Eigenschaften verbunden sind.

Besonders auffällig findet das am Beispiel des Fasertyps 3, Tafel II, 17—19 statt: Der Mittelstrang ist optisch einheitlich, gegen Natronlauge ziemlich beständig, die seitlichen Ansätze dagegen, in welchen die Faser weiterwächst, bestehen aus Ketten

Digitized by Google

kleinster Sphärolithe, die Aggregatpolarisation zeigen und von Natronlauge leicht angegriffen werden.

6. Umgekehrt können natürlich geringe Änderungen der Sublimationsbedingungen dazu führen, daß an einzelnen Abscheidungsstellen im Sublimationsrohr Trioxymethylen gegenüber dem Polyoxymethylen überwiegt. Der Einfluß der ordnenden Komponente drückt sich dann in dem Schichtliniendiagramm aus, welches das faserige Niederschlagsprodukt liefert. Fasertyp 6, Tafel III, 23—25.

Die Polyoxymethylenfasern können also sehr verschiedener Art sein! Das *Gemeinsame* und Charakteristische für sie liegt darin, daß sie ausgesprochene „organisierte Stoffhäufungen" darstellen, d. h. Bildungsformen sind, deren Unterteilung und Gliederung mit einer feinen Abstufung stofflicher Unterschiede verbunden ist. Ihre topochemische Untersuchung führt zu dem Resultat, daß Trioxymethylen und hochpolymeres Polyoxymethylen gemeinsam an ihrem Aufbau beteiligt sind und strukturbestimmend aufeinander einwirken können. Es müssen außer der Ähnlichkeit der Bruttoformeln $(CH_2O)_3$ und $(CH_2O)_x$ noch weitere Beziehungen zwischen den beiden Stoffarten bestehen, welche die gegenseitige Anpassung ihrer Eigenschaften erlauben.

5. Beziehungen zwischen Trioxymethylen und Polyoxymethylen.[1])

Es sind mehrere Möglichkeiten physikalischer, chemischer oder krystallographischer Beziehungen zwischen den beiden Stoffarten denkbar, welche bei der Faserbildung eine Rolle spielen können. Im folgenden werden einige von ihnen besprochen, soweit sie sich durch die Beobachtungen an den Niederschlagsprodukten der β-Sublimation begründen lassen.

---

[1]) Der Kürze wegen wird hier die Bezeichnung „Polyoxymethylen" für Polymerisationsprodukte des Formaldehyds von *hochmolekularem* Charakter gebraucht; „Trioxymethylen" bezeichnet die niedermolekulare Substanz $(CH_2O)_3$.

Digitized by Google

Trioxymethylen als Lösungsmittel für Formaldehyd (?).

a) Reines Trioxymethylen schmilzt bei etwa 64°. Wird verdünntes, von polymeren Beimengungen sorgfältig befreites Formaldehydgas[1]) bei 65° durch eine Schmelze von Trioxymethylen geleitet, dann erstarrt diese allmählich zu einer weichen, beim Reiben seifenartig verschmierenden Masse, die sich bei etwa 100° zu flüssigem Trioxymethylen und unschmelzbarem Polyoxymethylen disproportioniert. Ein aus dieser Masse herausgeschnittener Splitter zeigte röntgenographisch „Faserstruktur", wie die Fasern des Typs 6.

Bei der β-Sublimation schießt nun Trioxymethylen auch nicht immer gleich in nadeligen Krystallen an; es läßt sich als flüssiger Beschlag unterkühlen, vgl. Abschnitt 3. Dieser vermag allem Anschein nach Formaldehyd aufzunehmen und ihn bei der nachträglichen Krystallisation als Polyoxymethylen wieder auszuscheiden. Daß dabei eine Orientierung submikroskopischer Polyoxymethylenkrystallite zustande kommt, die sich im Diagramm des Fasertyps 6 ausdrückt, ist möglich; denn Ambronn[2]) zeigte, daß beim Ausfrieren dünner Solschichten anisodiametrische Teilchen gerichtet werden können.

b) Die Rolle des Trioxymethylens als dispergierendes Medium für Formaldehyd bzw. Polyoxymethylen drückt sich auch im folgenden aus: Bei der β-Sublimation waren die Fasern nie das ausschließliche Sublimationsprodukt. Es bestanden jedesmal kontinuierliche Übergänge zwischen ihnen und einem dispersen, makroskopisch scheinbar formlosen Beschlag von Polyoxymethylen an der Rohrwand, und zwar war für die Abscheidungsart das Verhältnis Trioxymethylen zu Polyoxymethylen maßgebend, welches sich im Sublimationsrohr in der Strömungsrichtung zuungunsten des Trioxymethylens an den einzelnen Abscheidungsstellen verschob; vgl. die Beschreibung der Apparatur im Abschnitt 2.

Bild 26 (147 mal): Disperser Wandbeschlag vom äußersten Ende des Sublimationsrohres, wo Trioxymethylen fast vollkommen fehlte. Diskrete Teilchen, die nicht zusammenfließen können.

[1]) Vgl. M. Trautz, E. Ufer, J. pr. 113, 105 (1926).
[2]) Das Polarisationsmikroskop, 1926, S. 160.

Digitized by Google

Bild 27 (147 mal): Wandbeschlag von der Mitte des Sublimationsrohres. Kleine Primärteilchen bilden lockere Ketten; sie sind *oberflächlich* zusammengeflossen.

Bild 28 (147 mal): Wandbeschlag unmittelbar neben der erwärmten Stelle des Sublimationsrohres, wo sich gleich die Hauptmenge des Trioxymethylens wieder abschied. Sehr viel gröbere Teilchen, die wie flüssige Tropfen zusammenflossen und dann zu einer zusammenhängenden Haut von Polyoxymethylen erstarrten.

Bild 29 (50 mal): Beschlag an derselben Stelle wie bei Bild 28. Deutlicher Übergang vom dispersen *ungeordneten* Beschlag zur *geordneten* Faser. In der Nachbarschaft der Faser sind die Teilchen noch gerichtet (!) — ein Zeichen dafür, daß eine verbindende krystallisierende Zwischensubstanz da war, die zum Teil wieder verdampft ist.

Alle diese Beschläge zeigten zwischen + Nicol Aggregatpolarisation; von 0,1 n NaOH (kalt) wurden sie rasch angegriffen.

Überwiegt das unterkühlbare Trioxymethylen an der Abscheidungsstelle, dann besteht die Möglichkeit des Zusammenfließens der Tropfen; überwiegt das feste Polyoxymethylen, dann wird das Zusammenfließen mehr oder weniger frühzeitig verhindert.

In einem Modellversuch lassen sich die Verhältnisse, die hier gemeint sind, noch gröber zeigen: Wird *Schwefeldampf* abgeschreckt, dann kondensiert er sich zu unterkühlbaren Tropfen, die chemisch uneinheitlich sind, d. h. aus S_μ und S_λ bestehen.[1]) Der S_μ-Gehalt kann durch Zusätze (Spuren von Ammoniakgas usw.) variiert werden; er bestimmt die Unterkühlbarkeit und damit die Möglichkeit des Zusammenfließens einzelner Tropfen. S_λ ist die rasch erstarrende Komponente.

Bild 30: Schwefelbeschlag, $S_\mu = 32$ Proc. zusammenhängende Haut, die aus Tropfen zusammengeflossen ist.

Bild 31: $S_\mu = 20$ Proc. Die Tropfen erstarrten schon im Moment des Zusammenfließens. Ausbildung von Tropfenketten.

Bild 32: $S_\mu = 0$ Proc. Lockeres Aggregat von rasch krystallisiertem, nicht unterkühlbarem Schwefel.[2])

Dem S_μ entspricht im Formaldehydbeschlag das unterkühlbare Trioxymethylen dem S_λ das rasch krystallisierende Polyoxymethylen. Durch Vergleich der Bilder der Schwefel- und Polyoxymethylenbeschläge wird diese Analogie deutlich.

c) Für ein gewisses Aufnahmevermögen des Trioxymethylens für Formaldehydgas spricht wahrscheinlich auch

---

[1]) Der Zustand der Schwefelschmelze wird durch diese Bezeichnungsweise zulässig vereinfacht beschrieben.

[2]) Vergrößerung der Bilder 30, 31, 32: 50 mal.

Digitized by Google

die Ausbildung von Höfen in den hochdispersen und dünnen Beschlägen von Polyoxymethylen, über denen ein geringer Formaldehyddampfdruck herrscht, um die Krystallisationszentren von Trioxymethylen; vgl. Abschnitt 3.

Orientierte Abscheidung von Polyoxymethylen an festem Trioxymethylen.

Die Bildung der Polyoxymethylenfasern geschieht mit Sicherheit auch durch die Einwirkung von Formaldehydgas auf *festes krystallisiertes* Trioxymethylen. Wurden Krystallnadeln von reinem Trioxymethylen (durch sehr langsame Sublimation erhalten) mit verdünntem, von polymeren Beimengungen befreitem, trockenem und infolgedessen kaum spontan polymerisierendem Formaldehydgas bei Zimmertemperatur behandelt, dann schied sich auf ihrer Oberfläche Polyoxymethylen in kleinen Häufchen ab, die nach parallelen Geraden orientiert waren. Dauerte die Einwirkung nur sehr kurz (15 Sekunden), dann verloren die Trioxymethylennadeln mit ihrer Durchsichtigkeit ihre scharfen Ränder und ihre Verdampfbarkeit. Die Ränder splitterten auf. Bei ganz vorsichtigem Arbeiten war eine regelmäßige Ausbildung von Ansätzen an der Oberfläche der ursprünglich glatten Nadeln zu erzielen: Tafel III, 33 (50mal) und 34 (147mal). Polyoxymethylen ist hier so abgeschieden, wie es ohne Mitwirkung des Trioxymethylens nie auftreten könnte!

Wahrscheinlich hat die gegenseitige Beeinflussung von Trioxymethylen und Formaldehyd nicht direkt auf der Oberfläche der Krystalle stattgefunden, sondern in der schmalen, vor ihr liegenden Dampfschicht. Unabhängig von der exakten Kenntnis des Verlaufs liegt hier eine ausgesprochen topochemische Reaktionsbedingung vor.[1])

[1]) Sehr instruktiv ist im Zusammenhang dieser Diskussion eine Schilderung, die O. Mügge von der Bildung des Chrysotils, der faserigen Modifikation von Serpentin gibt [J. Min. 58 A, 303 (1929)]. Dort ist die Faserausbildung durch ähnliche Faktoren bedingt, wie sie hier etwa angenommen sind.

Digitized by Google

Die Umwandlung von Trioxymethylen.

Überblickt man die gesamte Morphologie der Polyoxymethylenfasern, dann ergibt sich die Notwendigkeit, anzunehmen, daß das bei der Faserbildung beteiligte Trioxymethylen in festem Zustand eine Umwandlung erleiden und seine Eigenschaften denen des unlöslichen, nichtflüchtigen Polyoxymethylens angleichen kann.

a) Trioxymethylennadeln, die bei der Faserbildung zuerst auftraten, unterlagen starken inneren Spannungen; ohne ihre Durchsichtigkeit zu verlieren, konnte sich ihre Flüchtigkeit vermindern.

b) Die in einer Formaldehydatmosphäre wachsenden Trioxymethylennadeln erlitten sehr oft eine Trübung, welche nach der Art einer Gitterumwandlung regelmäßig durch den Krystall fortschritt[1]) und zu einer Dehnung der Nadel führte.

c) Polyoxymethylen, das sich auf der Oberfläche der Krystallnadeln abschied, veränderte diese bis in tieferliegende Schichten.

d) Aus frisch hergestellten Polyoxymethylenfasern konnte gelegentlich wenig Trioxymethylen als „Zwischensubstanz" entfernt werden, in älteren Fasern gelang das nicht, obschon sich mikroskopisch nachweisen ließ, daß beim Altern im geschlossenen Gefäß keine Substanz aus der Faser entwichen war.

Die Methode, die mikroskopische Beobachtung auf sehr oft reproduzierte Einzelindividuen einzustellen, erlaubte schließlich ein sicheres Urteil über die stofflichen Veränderungen, welche auf irgendeinem analytischen Wege gar nicht eindeutig hätten festgestellt werden können.

Die parallel gestreiften, durchsichtigen und biegsamen Fasern des Typs 4 (Tafel II, 20) z. B. waren ihrer Entstehung nach als ein lückenloses Gefüge von Trioxymethylen und Polyoxymethylen aufzufassen. Sie verhielten sich aber wie eine einheitliche Substanz; sie waren nicht dispers, denn sie wurden von verschieden gut benetzenden Flüssigkeiten nicht imbibiert, ihre Doppelbrechung blieb in allen Einbettungsmedien konstant. Das alles ist ein Zeichen dafür, daß nicht etwa Trioxymethylen als Zwischensubstanz allmählich herausgedampft oder herausgelöst sein könnte. Außerdem ist der optische Charakter dieser Fasern demjenigen einer reinen Trioxymethylennadel entgegengesetzt; wären größere Teile unveränderten Trioxymethylens irgendwie noch eingeschlossen, dann müßten optische Inhomogenitäten auftreten.

---

[1]) Vgl. H. W. Kohlschütter, Polymorphe Umwandlungsvorgänge am Quecksilberjodid und Schwefel, Z. Koll. Beih. 24, 319 (1926), besonders S. 352.

Digitized by Google

e) Das übliche Darstellungsverfahren für reines Trioxymethylen ist selbst ein gutes Beispiel für die Umwandlungsfähigkeit desselben! Die Isolierung größerer Mengen Trioxymethylen bei der Sublimation schwefelsäurehaltigen Polyoxymethylens gelingt ja nur dann, wenn die gasförmigen Sublimationsprodukte sofort in Wasser geleitet werden. In wäßriger Lösung ist Trioxymethylen neben Formaldehyd und seinen Polymeren beständig. Überall aber, wo Trioxymethylen in trockener Formaldehydatmosphäre sich niederschlägt, entstehen die krustigen und faserigen Produkte, aus denen Trioxymethylen nicht mehr extrahiert werden kann.

Gegenüber allen diesen Beobachtungen fällt auf, daß trockenes und *reines* Trioxymethylen eine so weitgehende Änderung seiner Eigenschaften im allgemeinen nicht so leicht erleidet. Man kann es wiederholt umsublimieren, immer wieder scheidet es sich in klaren, nadeligen Krystallen ab. Hammick und Boeree[1]) geben allerdings an, daß reines Trioxymethylen bei sehr oft wiederholter Sublimation bei 46° zum Teil seine leichte Verdampfbarkeit verloren habe, trüb wurde und als „seidenartiger" Rückstand zurückblieb, den sie als ε-Polyoxymethylen bezeichneten. Eine ähnliche Beobachtung konnte ich nur machen, als das verwendete Trioxymethylen noch geringe Spuren von Polyoxymethylen enthielt. Trioxymethylen, das 3 Wochen auf 100° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt war, hatte sich nicht verändert.

Der Polymerisationsvorgang des Formaldehyds selbst, der sich an krystallisiertem Trioxymethylen abspielt und umgekehrt von diesem erleichtert wird, scheint das wirksamste Mittel zu sein, die rasche Umwandlung des Trioxymethylengitters zu einer dem hochpolymeren Polyoxymethylen ähnlichen Gitterstruktur herbeizuführen.

Eine eingehende Untersuchung der Krystallreaktion Trioxymethylen —➤ Polyoxymethylen, die an Einkrystallen durchgeführt werden soll, ist in Vorbereitung. Qualitativ werden die nahen feinbaulichen Beziehungen der beiden Stoffarten schon durch die Röntgendiagramme dargetan, welche im Anschluß an die morphologische Untersuchung der Fasern von diesen aufgenommen wurden.

---

[1]) Chem. Soc. **121**, 2738 (1922).

Digitized by Google

Röntgenographisches.[1])

Von den topochemisch untersuchten Fasern wurden Röntgendiagramme aufgenommen mit der Absicht, zu prüfen, wieweit der makroskopischen Faserstruktur auch eine feinbauliche Faserstruktur, d. h. eine Orientierung von Polyoxymethylenkrystalliten um eine gemeinsame Achse entsprach und ob sich in einem der Fasertypen die Anwesenheit krystallisierten Trioxymethylens verriet.

Die empfindlichen Fasern wurden meist in abgeschmolzenen Markröhrchen zur Aufnahme gebracht und die aus den Diagrammen abzulesenden Reflexionswinkel einerseits mit der von J. Hengstenberg[2]) gegebenen Tabelle der für die Konstitution der Polyoxymethylene charakteristischen Reflexionswinkel, andererseits mit den Reflexionswinkeln, welche einer Drehkrystallaufnahme von Trioxymethylen entnommen waren, verglichen.

Es bestätigte sich zunächst die frühere Erfahrung (vgl. Abschnitt 1), daß ein typisches Faserdiagramm, wie es in der zitierten Arbeit von Hengstenberg reproduziert wurde, in gewissem Sinn dem Zufall zu verdanken ist. Auch hier machte es Schwierigkeiten, Diagramme mit verschiedenen Objekten eines und desselben Typs *gewachsenen* Fasern genau zu reproduzieren.

Bild 4: gibt ein Diagramm wieder, wie es häufig erhalten wurde: Besonders auffallend sind darin die sechs intensiven Häufungsstellen auf dem innersten (Pyramiden-) Ring.

Besonders an den Exemplaren des Fasertyps 6 ließ sich zeigen, daß die fertige Faser nachträglich innere Veränderungen erlitt; die Diagramme eines und desselben eingeschmolzenen Objekts, welche in Abständen von je 2 Tagen erhalten wurden, wiesen geringe Unterschiede (Linienaufspaltung) auf.

---

[1]) Dr. Hertlein, zurzeit Assistent am physikal. Institut der Landwirtschaftl. Hochschule in Hohenheim hat sich bei Beginn dieser Arbeit im physikal. Institut der Universität Freiburg sehr um die Aufnahmen der Röntgendiagramme bemüht. Ich bin Herrn Geheimrat Prof. Dr. Mie und Herrn Dr. Hertlein zu außerordentlichem Dank verpflichtet.

[2]) Ann. d. Phys. 84, 276 (1927).

Digitized by Google

In den Diagrammen des Fasertyps 4 traten zuweilen (nicht immer!) Linien auf, welche dem Trioxymethylen zuzuschreiben waren.

Das Diagramm eines Splitters derjenigen Substanz, welche durch Einwirkung von gasförmigem Formaldehyd auf flüssiges Trioxymethylen erhalten wurde (vgl. Abschnitt 4), stimmte mit demjenigen des Fasertyps 4 überein; es zeigte neben den charakteristischen Polyoxymethylenlinien die sechs Häufungsstellen auf dem innersten Ring.

Werden die Häufungsstellen auf den Faserdiagrammen[1]) einzelnen Schichtlinien zugeordnet, dann berechnen sich aus ihnen folgende Identitätsabstände in Richtung der Faserachse: 3,5 Å und 4,3 Å, übereinstimmend mit Werten von Hengstenberg. Den Wert 4,3 Å berechnet Hengstenberg aus einer „schwach ausgebildeten Schichtlinie" im Diagramm einer Polyoxymethylenfaser; es ist bemerkenswert, daß sich aus der Drehkrystallaufnahme von Trioxymethylen ein Identitätsabstand von 8,4—8,5 Å in Richtung der Nadelachse ergibt, welcher ziemlich genau das Doppelte beträgt; die fraglichen Punkte im Polyoxymethylendiagramm fallen auf die 2. Schichtlinie des Trioxymethylendiagramms. Außerdem entspricht der stärkste (immer verdoppelte) Reflex in den Diagrammen von reinem Trioxymethylen, welcher sich gerade wegen seiner Intensität noch nicht aufs genaueste auswerten ließ, dem Reflexionswinkel von 11,8°; er liegt damit nahe dem Reflexionswinkel 11,45° des Polyoxymethylens und könnte in den Faserdiagrammen auf die merkwürdigen Häufungsstellen auf den Pyramidenring zu liegen kommen. Vermutlich sind diese durch das Zusammenwirken von Polyoxymethylen und Trioxymethylen (Zwillingsbildung?) bedingt.

Von einer ausführlichen Diskussion der Diagramme ist in diesem Zusammenhang, welcher in erster Linie den mikroskopischen Befunden gewidmet ist, abgesehen. Die angedeuteten Resultate widersprechen den Folgerungen aus den topochemischen Befunden über die Bildung und die Natur der Polyoxymethylenfasern nicht; sie stützen sie. Durch die letzteren finden umgekehrt die Reproduktionsschwierigkeiten der Röntgendiagramme ihre Erklärung: Die Ordnung des Polyoxymethylens ist verursacht durch die Mitwirkung des gut krystallisierenden Trioxymethylens bei der Bildung der Faser; sie ist dem Polyoxymethylen sozusagen aufgezwungen und nicht unmittelbar seiner Aggregationsform eigen; sie muß in gewissen Fällen instabil sein, dann nämlich, wenn das orientierende Trioxymethylen wieder verdampft. Als stabiler

[1]) In der Reproduktion sind die Punkte der 2. Schichtlinie nicht mehr zu sehen.

Digitized by Google

Zustand ist die feinbauliche Faserstruktur nur denkbar, wenn das Trioxymethylen nicht bloß als orientierende Unterlage bei der Polymerisation gewirkt hat, sondern sich durch Umwandlung der Struktur des Polyoxymethylens anpaßte.

6. Ergebnisse:

1. Es besteht gegenwärtig die Aufgabe, systematisch zu untersuchen, in welchem Maße morphologische und konstitutionschemische Erfahrungen an festen, hochmolekularen Stoffen sich gegenseitig ergänzen können. Schlußfolgerungen sind im allgemeinen nicht ohne Spezialuntersuchungen zulässig. Im Übergangsgebiet von submikroskopischen (molekularen) Vorgängen und sichtbaren Erscheinungen können für die Chemie eines festen Stoffes wichtige Besonderheiten auftreten.

2. Im Anschluß an die Arbeiten von H. Staudinger und seinen Mitarbeitern über die Konstitution der Polyoxymethylene wurde hier die auffallende Faserbildung von Polyoxymethylen, welche in Sublimationsprodukten bestimmter Polyoxymethylenpräparate beobachtet war, eingehend verfolgt.

Während ursprünglich auf Grund der Erfahrungen über die chemische Konstitution der Polyoxymethylene ein sehr einfaches und gleichmäßiges Bauprinzip der Polyoxymethylenfasern vermutet wurde, das möglicherweise nur durch die Kettenform langer, sich parallel lagernder Moleküle bedingt sein sollte, stellen sich diese Fasern jetzt als komplizierte „Bildungsformen" im Sinne V. Kohlschütters dar, welche ihre Entstehung dem Ineinandergreifen zahlreicher innerer und äußerer Faktoren verdanken. Sie sind „organisierte" Stoffhäufungen, deren Unterteilung und Gliederung mit einer feinen Abstufung chemischer Unterschiede verbunden ist.

3. Über die Bildung und Eigenart von Polyoxymethylenfasern mikroskopischer bzw. makroskopischer Dimensionen kann folgendes ausgesagt werden:

Die Aufspaltung festen Polyoxymethylens durch Erhitzen liefert bei Gegenwart von geringen Mengen Schwefelsäure neben gasförmigem Formaldehyd die leicht flüchtige Ver-

Digitized by Google

bindung Trioxymethylen. Diese ist die Ursache dafür, daß sich hier der Formaldehyd im Gegensatz zu der Sublimation schwefelsäurefreier Polyoxymethylenpräparate besonders rasch wieder als polymeres Produkt abscheidet, weil Trioxymethylen (ähnlich wie Spuren von Wasser) die Polymerisation des Formaldehyds beeinflußt.

Einerseits ist das bei etwa 64° schmelzende Trioxymethylen, welches sich unterkühlen läßt, imstande, Formaldehyd aufzulösen. Kommt ein flüssiger Beschlag von Trioxymethylen zur Krystallisation, dann scheidet sich der inzwischen in ihm polymerisierte Formaldehyd *orientiert* aus, es entsteht eine Aggregation von Polyoxymethylen mit mehr oder weniger ausgesprochener „Faserstruktur" im feinbaulichen Sinne.

Andererseits hat Trioxymethylen die Eigenschaft, aus der Gasphase sofort in nadelartigen Einkrystallen anzuschießen. Erst nachträglich scheidet sich dann auf seiner Oberfläche Formaldehyd ab, der sich dort polymerisiert; das entstehende Polyoxymethylen erfährt auch hier im Wirkungsbereich der Oberfläche des Trioxymethylens eine *Orientierung*.

In beiden Fällen spielt das Trioxymethylen die Rolle der Gerüstsubstanz, welche die Gleichrichtung von Polyoxymethylenkrystalliten bestimmt und aufrecht hält. Verdampft es allmählich wieder, dann muß auch die dem Polyoxymethylen aufgezwungene Ordnung wieder verschwinden, die makroskopischen Fasern stellen dann sozusagen nur noch eine Pseudomorphose von Polyoxymethylen nach einem Trioxymethyleneinkrystall dar.

Außerdem aber kann das Trioxymethylen selbst als integrierender Bestandteil in eine Polyoxymethylenfaser eingebaut werden! Es kann eine Umwandlung nach der Art einer Gitterumwandlung erleiden, bei welcher es seine Eigenschaften denen des hochpolymeren Polyoxymethylens angleicht. Eine solche Umwandlung geschieht unter Umständen schon während des Krystallwachstums unter dem Einfluß des sich gleichzeitig polymerisierenden Formaldehyds. In diesem Falle entstehen dann besonders beständige Polyoxymethylenfasern, deren einheitliche Innenstruktur beständig ist.

Digitized by Google

4. Während die Umwandlung *reinen* Trioxymethylens in schwerflüchtiges und unlösliches Polyoxymethylen höchstens nur sehr langsam und unter besonderen Bedingungen zu geschehen scheint, kann sie durch die sich an seiner Oberfläche abspielende Polymerisationsreaktion des Formaldehyds $x.CH_2O \rightarrow -(CH_2O)_x-$ sehr beschleunigt werden. Diese Umwandlungsmöglichkeit ist durch nahe krystallographische Beziehungen des Trioxymethylens zu den hochpolymeren Polyoxymethylenen bedingt.

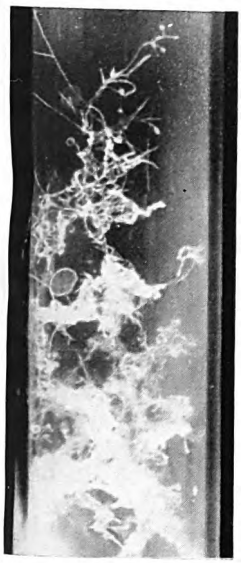
5. Polyoxymethylenfasern erscheinen in den untersuchten Sublimationsprodukten in einer großen Mannigfaltigkeit. Diese ist durch das wechselnde Mengenverhältnis von Trioxymethylen zu Formaldehyd an ihrem Bildungsort verursacht. Durch systematische Variation der Sublimationsbedingungen gelingt es, alle Feinheiten ihrer physikalischen, chemischen und morphologischen Unterschiede zu reproduzieren.

(Abgeschlossen am 13. September 1930.)

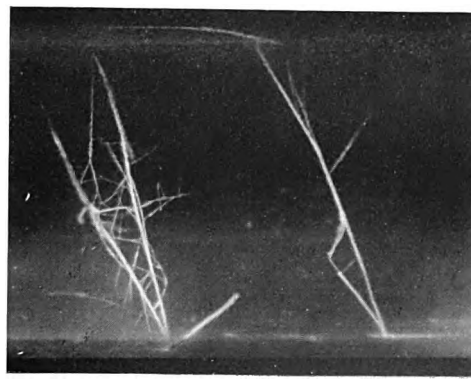
Digitized by Google

Hans Wolfgang Kohlschütter,

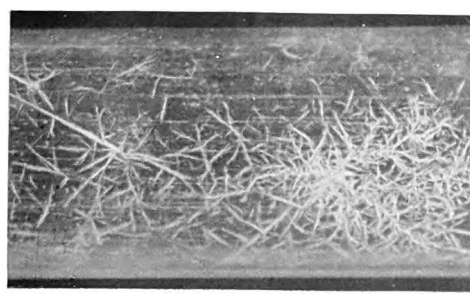
Zur Morphologie hochmolekularer Stoffe. I.
Faserbildung mit Polyoxymethylen.



1.

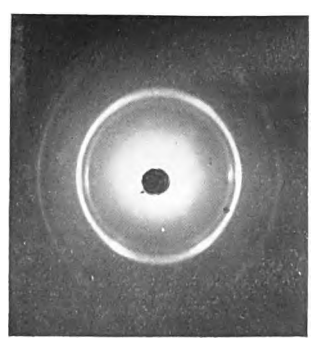


2.



3.

5.



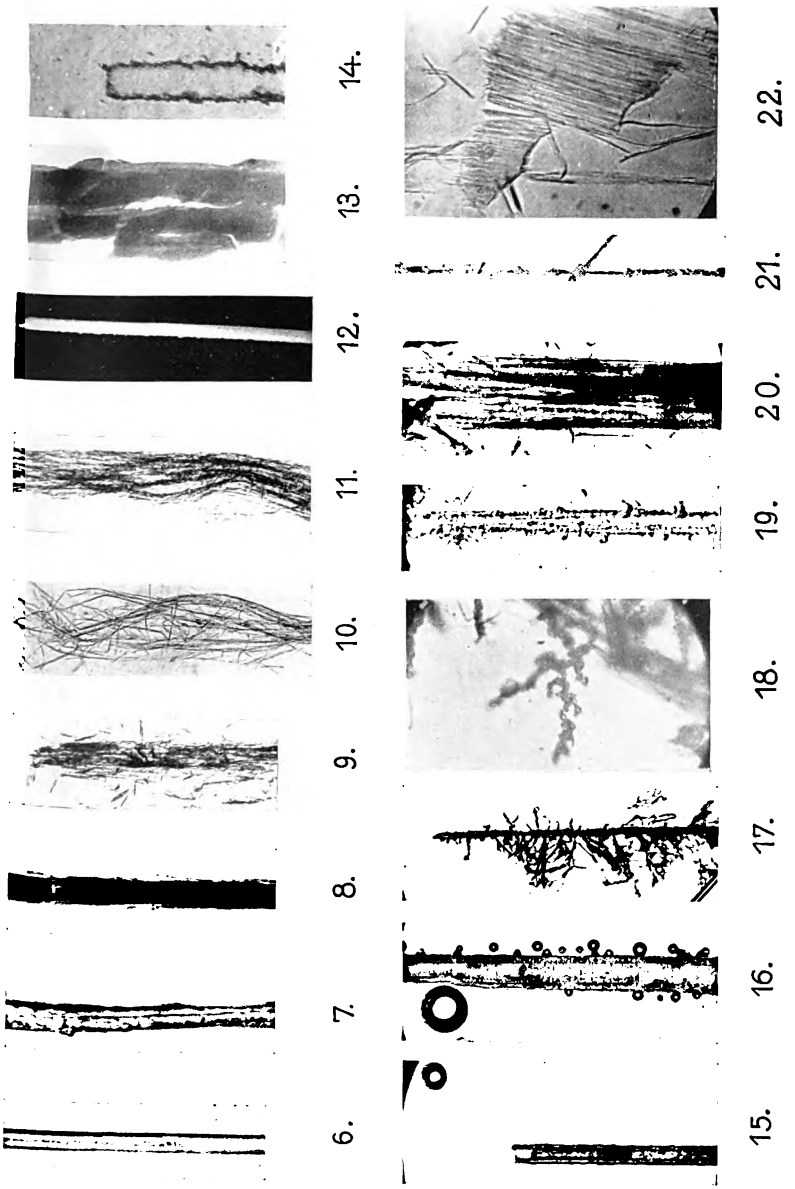
4.

Digitized by Google

Digitized by Google

Hans Wolfgang Kohlschütter,

Zur Morphologie hochmolekularer Stoffe. I.
Faserbildung mit Polyoxymethylen.



Digitized by Google

Digitized by Google

Hans Wolfgang Kohlschütter,

Zur Morphologie hochmolekularer Stoffe. I.
Faserbildung mit Polyoxymethylen.

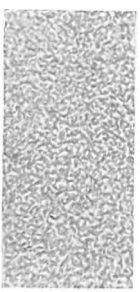
23.

24.

25.

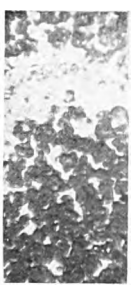
33.

34.



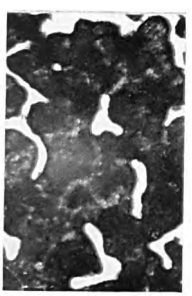
26.

27.



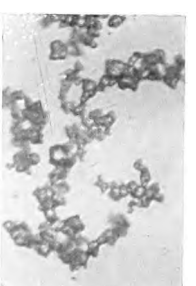
28.

29.



30.

31.



32.

Digitized by Google

Digitized by Google

Untersuchungen über Pilzfarbstoffe. IX. Die Konstitution der Thelephorsäure[1]);

von *Fritz Kögl*, *Hanni Erxleben* und *Ludwig Jänecke*.

Mit 1 Figur im Text.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Universitätslaboratorium in Göttingen.]

(Eingelaufen am 28. Juli 1930.)

Die Thelephoren sind erdfarbene Basidiomyceten, die in der Heide und in Nadelwäldern im Herbst nicht selten anzutreffen sind. W. Zopf[2]) hat im Jahre 1889 aus diesen unscheinbaren Pilzen einen eigenartigen Farbstoff, die *Thelephorsäure* isoliert. Die alkoholische Lösung wird als tief weinrot beschrieben, während die mikroskopisch kleinen Krystalldrusen nach Zopf eine veilchen- bis indigoblaue Farbe zeigen. Es ist bemerkenswert, daß dieser Farbstoff in nahezu allen untersuchten Thelephoraarten (Thelephora palmata Scop., flabelliformis Fr., caryophyllea Schaeff., terrestris Ehrh., coralloides Fr., crustacea Schum., intybacea Pers., und laciniata Pers.) angetroffen wurde, während die bisher bekannten Pilzfarbstoffe nur singulär auftreten. Wir haben z. B. viele Polyporeen auf das Vorkommen von *Polyporsäure*[3]) geprüft, sie aber nur in Polyporus nidulans Pers. aufgefunden. Nach J. Zellner[4]) ist Thelephorsäure auch in *Hydnum ferrugineum Fr.* enthalten; vielleicht wird man sie noch in andern Pilzarten nachweisen können.

W. Zopf hat die getrockneten Pilze mit absolutem Alkohol ausgezogen und nach Eindampfen des weinroten Extraktes einen Rückstand erhalten, den er mit Wasser und verschiedenen organischen Lösungsmitteln behandelte und aus Alkohol umkrystallisierte. Die Thelephorsäure wurde durch einige Salze, durch Löslichkeitsangaben und Spektralbefunde charakterisiert; ihre analytische Zusammensetzung und ihre Konstitution ist nicht untersucht worden.

[1]) VIII. Mitteilung A. **479**, 11 (1930).

[2]) Bot. Zeitung 1889, S. 69. [3]) A. **447**, 78 (1926).

[4]) Mon. **36**, 615 (1915); Sitz.-Ber. Wien. Ak. **126** (IIb), 183 (1917).

Digitized by Google

Für die vorliegende Arbeit stand uns Thelephora palmata, die „Lederkoralle", als Ausgangsmaterial zur Verfügung, für deren Beschaffung wir Herrn F. Lorenz-München sehr zu Dank verpflichtet sind. Zur Gewinnung nennenswerter Mengen Thelephorsäure erwies sich die Extraktion mit Alkohol wegen der äußerst geringen Löslichkeit als ungeeignet. Von allen Lösungsmitteln, die wir versucht haben, hat sich für die Extraktion nur heißes Pyridin bewährt, das den Farbstoff rasch aufnimmt, wenn das Pilzmehl vorher in Wasser zur Quellung gebracht wird. Aus den Pyridinlösungen scheidet sich die Thelephorsäure nach dem Einengen in kleinen Prismen ab, deren Oberflächenfarbe mattschwarz ist. Größere Krystalle sind in Farbe und Glanz äußerlich am besten mit Kaliumpermanganat zu vergleichen, zeigen jedoch schwarzbraunen Strich.

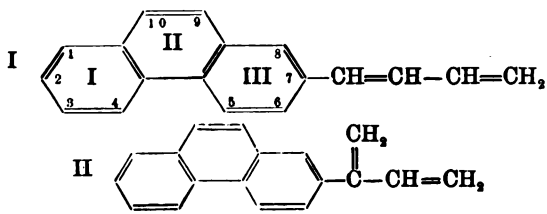
Die Bearbeitung der Thelephorsäure ist durch die Schwerlöslichkeit, die auch bei allen untersuchten Derivaten wiederkehrte, sehr gehemmt worden. Für die Molekulargewichtsbestimmung war nur ein Derivat brauchbar, das durch Hydrierung und nachfolgende Methylierung gewonnen wurde. Es ergab sich hieraus für die Thelephorsäure selbst die Summenformel $C_{20}H_{12}O_9$, die mit allen späteren Befunden in Einklang steht. Ein orange-gelbes Triacetat, ein farbloser Pentaacetyl-leukokörper und das bereits erwähnte methylierte Hydrierungsprodukt, in welchem die *Hepta-methyl-hexa-hydro-thelephorsäure* vorliegt, gaben über die Funktion der 9 Sauerstoffatome Aufschluß; der Farbstoff enthält ein chinoides System, drei phenolische Hydroxyle und zwei Carboxylgruppen.

Die Eigenschaften der Thelephorsäure ließen — abgesehen von der Chinonnatur — keine Beziehung zu den bekannten Naturfarbstoffen erkennen. Für den Abbau, der mit 1,5 g Substanz durchgeführt wurde, haben wir die in früheren Fällen bewährte Methodik herangezogen. Die Mikro-Zinkstaubdestillation der Thelephorsäure ergab nur Spuren eines Krystallisates; die rasche Destillation des Triacetats führte jedoch in guter Ausbeute zu einem krystallisierten, farblosen Kohlenwasserstoff der Formel $C_{18}H_{14}$, der bisher in der Literatur nicht beschrieben ist. Von Terphenyl unter-

Digitized by Google

schied er sich durch Schmelzpunkt und durch den olefinischen Charakter. Die Titration mit Permanganat ergab einen Verbrauch von 9,3 Sauerstoffatomen und führte zu einer Carbonsäure vom Schmelzp. 254°, die wir neuerdings mit Zinkstaub destillierten. Hierbei entstand ein Kohlenwasserstoff, der durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit *Phenanthren* identifiziert wurde.

Von den in der Literatur beschriebenen drei Phenanthrenmonocarbonsäuren besitzt die Phenanthren-2-carbonsäure den gleichen Schmelzpunkt wie unser Abbauprodukt. Wir haben diese Säure nach A. Werner[1]) dargestellt, jedoch die als Ausgangsmaterial dienende Phenanthren-2-sulfosäure nach der verbesserten Methode von L. F. Fieser[2]) gewonnen. Die beiden Säuren sind in der Tat identisch. Damit ist bewiesen[3]), daß die ungesättigte Seitenkette Butadienstruktur hat (ein Divinylphenanthren müßte eine Dicarbonsäure geben) und an C_2 bzw. C_7 des Phenanthrenskeletts haftet. Es kommen die Formeln des 7-Phenanthryl-1-butadiens (I) oder des 7-Phenanthryl-2-butadiens (II) für unseren Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{14}$ in Betracht:



Wir haben nun versucht, durch oxydativen Abbau über die Stellung der Substituenten und die Lage des chinoiden Systems Aufschluß zu bekommen. Die Oxydation der Thelephorsäure mit 30-proc. Hydroperoxyd in alkalischer Lösung führte zu einer Säure $C_9H_6O_7$, die mit *Oxytrimellithsäure* (III) identisch war. Für ihre Bildung, bei welcher zwei Ringe des Phenanthrens abgebaut worden sind, gibt es drei Möglich-

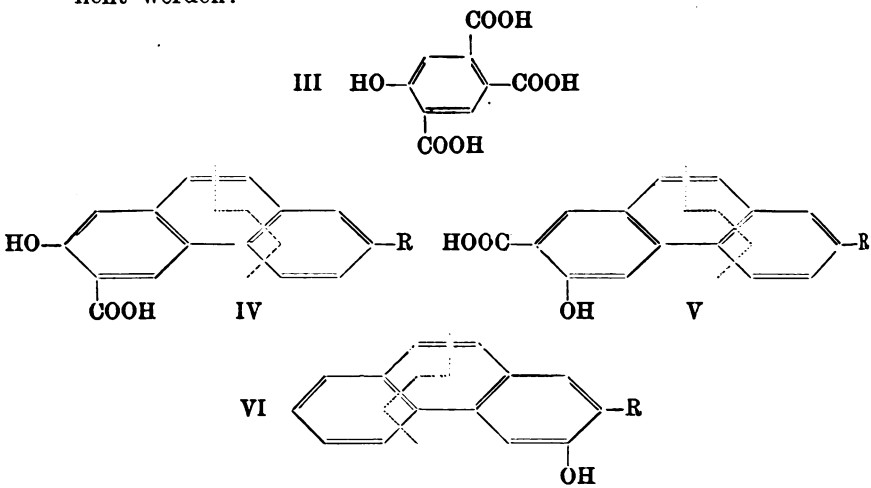
[1]) A. Werner, A. **321**, 329 (1902).

[2]) L. F. Fieser, Am. Soc. **51**, 2460 (1929).

[3]) In den zitierten Arbeiten ist die Konstitution der einschlägigen Derivate sichergestellt.

Digitized by Google

keiten, die durch die Formelskizzen IV, V und VI veranschaulicht werden:



R = Butadienrest.

Im letzten Fall wäre Ring III in der Oxytrimellithsäure gefaßt und die Carboxylgruppe an C_7 aus der ungesättigten Seitenkette hervorgegangen. Dann müßte bei der analogen Oxydation der Hexahydro-thelephorsäure *keine* Oxytrimellithsäure entstehen, sondern der (hydrierte) Rest *R* am Benzolkern erhalten bleiben. In Wirklichkeit wurde aus der hydrierten Thelephorsäure ebenfalls Oxytrimellithsäure, daneben aber *Adipinsäure* isoliert. Hieraus ergeben sich zwei Folgerungen:

1. Ring I muß nach IV oder V substituiert sein.

2. Das zweite Carboxyl der Thelephorsäure befindet sich am vierten Kohlenstoffatom der Butadienkette, die im Sinne der Formel I mit dem Phenanthrenrest verknüpft ist. Wir haben also hier dieselbe ungesättigte Seitenkette wie im roten Farbstoff des Fliegenpilzes.

Die Entscheidung, wie die Ringe II und III durch die beiden fehlenden Oxygruppen substituiert sind und welcher von beiden chinoid gebaut ist, ließ sich durch die Oxydation der Triacetyl-thelephorsäure mit Chromtrioxyd in Acetanhydrid-Eisessig treffen. Nach Abspaltung der Acetylgruppen wurde das Oxydationsprodukt in Oxytrimellithsäure

Digitized by Google

und eine Verbindung $C_{16}H_{10}O_{11}$ zerlegt, in der — nach dem bekannten Übergang des 9,10-Phenanthrenchinons in Diphensäure — eine Trioxy-diphenyl-tetracarbonsäure vorliegen konnte. Wir haben deshalb das Kaliumsalz dieser Säure nach dem Verfahren von Hans Fischer[1]) und R. Müller — ohne Natronkalk — durch rasches Erhitzen im Vakuum decarboxyliert. Es entstand durch Abspaltung von vier Mol. CO_2 ein Phenol der Formel $C_{12}H_{10}O_3$, für dessen Konstitution sich von den fünfzehn isomeren Trioxydiphenylen neun[2]) durch die bisherigen Ergebnisse ausscheiden ließen. Da die Synthese unsymmetrisch substituierter Diphenylderivate z. B. nach dem Verfahren von F. Ullmann[3]) nicht leicht durchzuführen ist, versuchten wir, durch weiteren Abbau unseres *Trioxydiphenyls* die Zahl der in Betracht kommenden Isomeren noch mehr einzuschränken. Perhydrol hatte bei der Thelephorsäure den Ring III verbrannt; wir haben deshalb das Trioxydiphenyl ebenso oxydiert und erhielten aus 12 mg des Phenols 3 mg p-Oxybenzoesäure, die durch den Mischschmelzpunkt identifiziert wurde. Dieser Befund ist in zweifacher Hinsicht wichtig:

1. Ring I trägt das Hydroxyl an C_2 im Sinne der Formel IV.

2. Für den zweiten Kern des Trioxydiphenyls ist nun nur mehr zwischen Brenzcatechin-, Resorcin- und Hydrochinonstellung zu entscheiden.

Von diesen drei Isomeren haben wir zunächst das Hydrochinonderivat synthetisiert, für welches seit kurzem eine bequeme Darstellungsmethode der I. G. Farbenindustrie, Werk Ludwigshafen[4]) vorgezeichnet ist. Das Verfahren, für dessen Mitteilung wir Herrn Prof. Dr. K. H. Meyer sehr zu Dank verpflichtet sind, besteht in der Umsetzung von aromatischen Diazoverbindungen mit Benzochinon. Die beiden Komponenten kondensieren sich in essigsaurer Lösung unter Stick-

---

[1]) H. 142, 132 (1925).

[2]) Die Isolierung der Oxytrimellithsäure schließt sieben Isomere aus, zwei weitere kommen wegen der Seitenkette an C_7 in Fortfall.

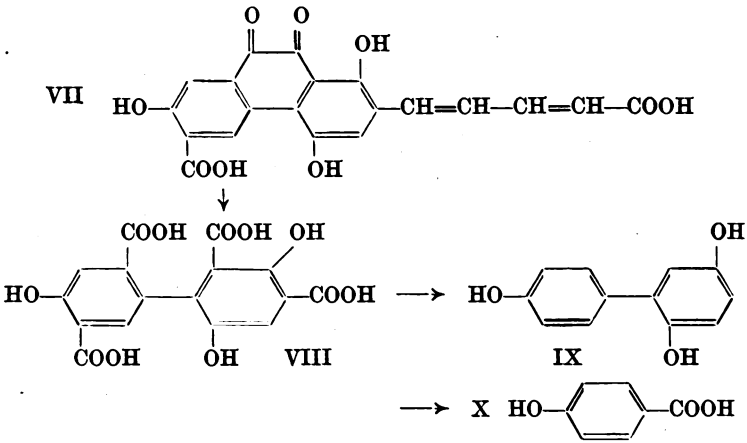
[3]) A. 332, 38 (1904); vgl. E. Späth u. K. Gibian, Mon. 55, 344 (1930).

[4]) Am. Pat. Nr. 1735432.

Digitized by Google

stoffabspaltung glatt zu Arylchinonen. Wir haben auf diese Weise p-Methoxy-phenyl-chinon dargestellt, das sich mit Jodwasserstoff in *4,3',6'-Trioxy-diphenyl* (IX) überführen ließ. Es war identisch mit unserem Abbauprodukt.

Durch die Abbaureihe (VII—X) dieses Abschnitts ist die Stellung der drei Oxygruppen und die 9,10-Chinonstruktur des Farbstoffes[1]) eindeutig bewiesen. Die gesamten Ergebnisse führen zur Formel VII für die Thelephorsäure.



Während zahlreiche natürliche Anthrachinonfarbstoffe bekannt geworden sind, hat man bisher in der Natur niemals einen Phenanthrenfarbstoff aufgefunden, trotzdem der Pflanzenzelle die Synthese dieses Systems (Reten, Morphinalkaloide, Colchicin!) vertraut ist. Wir werden bald über einen weiteren natürlichen Phenanthrenfarbstoff berichten können.

Experimenteller Teil.

Gewinnung des Farbstoffs.[2])

Zur Gewinnung der Thelephorsäure aus den Pilzen werden diese im diffusen Tageslicht an der Luft gut getrocknet und in einer Gewürzmühle fein gemahlen. Das Pilzmehl

[1]) In der Literatur sind Oxyphenanthrenchinone beschrieben, die in der Farbe der Thelephorsäure ähneln. Vgl. A. 322, 135, 160 (1902).

[2]) Die ersten Versuche wurden von Herrn Josef Kraus durchgeführt.

Digitized by Google

ließen wir einen Tag in Wasser quellen; der Brei wird gut ausgepreßt und mehrmals ausgewaschen, bis das Waschwasser hellgelb abläuft. Das feuchte Material wird in Mengen von 50 g mit je 200 ccm Pyridin in einer Soxhlet-Apparatur etwa 6 Stunden extrahiert. Die weinrote Lösung wird siedendheiß von Flocken abfiltriert; beim Erkalten krystallisiert der Farbstoff in schönen dunklen Prismen aus. Zur vollständigen Reinigung wird noch dreimal aus Pyridin umkrystallisiert. Die Ausbeute an reiner Thelephorsäure beträgt 0,5 Proc. des Trockenmaterials.

Zur Analyse wurde bei 100° im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. Mikrostickstoff- und Mikromethoxylbestimmung waren negativ.

4,716, 4,011, 4,159 mg Subst.: 10,520, 8,970, 9,260 mg CO_2, 1,12, 0,99, 1,08 mg H_2O.

$C_{20}H_{12}O_9$ (396,1) Ber. C 60,60 H 3,03
Gef. „ 60,08, 60,99, 60,45 „ 2,66, 2,76, 2,89.

Thelephorsäure stellt ein fast schwarzes, etwas metallisch glänzendes Pulver dar. Sie besitzt keinen Schmelzpunkt.

Herr Prof. Dr. Steinmetz-München hatte die Liebenswürdigkeit, die Krystalle[1]) zu untersuchen:

„Flache, linealförmige Prismen, Auslöschungsrichtung parallel den Begrenzungskanten. Starker Dichroismus; die Schwingungsrichtung parallel den längeren Prismenkanten wird stark absorbiert (schwarz), die dazu senkrechte zeigt grünlich-gelbe Farbe."

Abgesehen von Pyridin ist Thelephorsäure in allen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich; sie färbt die Lösungsmittel nur schwach rot oder gelbbraun an. Sie löst sich auch nicht in konz. Salzsäure; von konz. Salpetersäure wird sie mit orange-roter, von konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe aufgenommen. Sehr charakteristisch ist der Farbumschlag nach kornblumenblau, den die weinrote Pyridinlösung bei Zusatz von Wasser erfährt.

In Ammoniak ist der Farbstoff mit blauer Farbe löslich. Auch eine Lösung in $^n/_{10}$-Natronlauge und in Natrium-

[1]) Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Thelephorsäure-Präparate aus einem Gemisch von „cis-trans-Isomeren" bestehen. Ein vor längerer Zeit dargestelltes Präparat war krystallographisch nicht einheitlich.

Digitized by Google

carbonat ist anfänglich blau, wird aber nach weiterer Zugabe von Lauge dunkelgrün. In einer konzentrierteren Natronlauge ist der Farbstoff nicht löslich. Die alkalischen Lösungen werden an der Luft verändert.

Spektralbefund.[1]) $^m/_{30000}$-Lösung der Thelephorsäure in Pyridin; Spektrograph von Fuess: Breite Bande mit einem Maximum bei 493 mμ.

Zeisssches Gitterspektroskop: Deutlicher Streifen von 530—460 mμ mit einem ungefähren Maximum bei 485 mμ.

$^m/_{8000}$-Lösung in Pyridin-Wasser (1 : 1): Die Auslöschung beginnt bei 400 mμ und ist ab 520 mμ vollständig geworden.

Färbeversuche. Thelephorsäure läßt sich in ammoniakalischer Lösung mit Hydrosulfit verküpen und färbt Wolle und Baumwolle mit violettem Farbton.

Triacetyl-thelephorsäure.

100 mg Thelephorsäure wurden mit 10 ccm Acetanhydrid und einem Tropfen konz. Schwefelsäure 30 Minuten zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten schieden sich orangegelbe Nadeln aus, die mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und aus Nitrobenzol umkrystallisiert wurden. Ausbeute 80 mg. Das Acetylprodukt ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Bei 330° zersetzt es sich, ohne zu schmelzen.

Zur Analyse wurde dreimal aus Nitrobenzol umkrystallisiert und bei 120° im Vakuum über P_2O_5 getrocknet.

4,872, 4,967 mg Subst.: 10,695, 10,935 mg CO_2, 1,44, 1,45 mg H_2O.

$C_{26}H_{18}O_{12}$ (522,1) Ber. C 59,77 H 3,45
Gef. „ 59,88, 60,03 „ 3,21, 3,27.

Mikroacetylbestimmung.[2])

17,1, 20,7 mg Subst.: 5,02, 6,01 ccm $^n/_{50}$-NaOH.

Für 3 CH_3CO Ber. 24,71 Gef. 25,24, 24,97.

Pentaacetyl-leuko-thelephorsäure.

150 mg Thelephorsäure wurden mit 25 ccm Essigsäureanhydrid, 0,1 g Natriumacetat und 0,5 g Zinkstaub $1^1/_2$ Stunden zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde ab-

[1]) Für die Messungen sind wir Herrn Dr. Heukeshoven und Herrn Dr. Treibs sehr zu Dank verpflichtet.

[2]) Vgl. A. 440, 32 (1924).

Digitized by Google

filtriert und zur Abtrennung des Zinkstaubs mit Nitrobenzol ausgekocht, aus dem es sich in farblosen Nadeln abscheidet. Ausbeute 74 mg.

Auch dieses Produkt ist in allen andern Lösungsmitteln unlöslich. Es besitzt keinen Schmelzpunkt.

Zur Analyse wurde dreimal aus Nitrobenzol umkrystallisiert und bei 120° im Vakuum über P_2O_5 getrocknet.

4,601, 4,809 mg Subst.: 9,960, 10,405 mg CO_2, 1,55, 1,62 mg H_2O.

$C_{30}H_{24}O_{14}$ (608,2) Ber. C 59,21 H 3,95
Gef. „ 59,05, 59,02 „ 3,77, 3,77.

Mikroacetylbestimmung.

12,3 mg Subst.: 5,12 ccm $^n/_{50}$-NaOH.

Für 5 CH_3CO Ber. 35,35 Gef. 35,79.

Heptamethyl-hexahydro-thelephorsäure.

100 mg Thelephorsäure wurden in 20 ccm absol. Äthylalkohol mit 50 mg Katalysator nach Adams-Shriner[1]) hydriert. Nach 2 Stunden war die Wasserstoffaufnahme beendet und die alkoholische Lösung farblos geworden. Das Reaktionsgemisch wurde in der Ente unter sorgfältigem Luftausschluß mit ätherischer Diazomethanlösung (aus 3 ccm Nitrosomethylurethan bereitet) versetzt und bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach 6—7 Stunden war die Lösung orangegelb gefärbt, außerdem hatten sich farblose Nädelchen ausgeschieden. Diese wurden mit Chloroform vom Katalysator getrennt. Nach dem Einengen der Chloroformlösung auf etwa 2 ccm trat beim Anspritzen mit Äther und Anreiben sofortige Krystallisation ein. Auf diese Weise wurde das Produkt bis zum konstanten Schmelzpunkt von 246° fünfmal umkrystallisiert. Es ließ sich nicht völlig farblos erhalten. Ausbeute 15 mg analysenreines Produkt. Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Alkohol und Äther.

Zur Analyse wurde bei 100° über P_2O_5 im Hochvakuum getrocknet.

4,736 mg Subst.: 11,280 mg CO_2, 2,59 mg H_2O.

$C_{27}H_{32}O_9$ (500,2) Ber. C 64,77 H 6,40
Gef. „ 64,97 „ 6,12.

[1]) Am. Soc. 45, 2171 (1923).

Digitized by Google

Mikromethoxylbestimmung.

3,892 mg Subst.: 12,621 mg AgJ.

Für 7 OCH_3 Ber. 43,36 Gef. 42,84.

(Für 6 OCH_3 würden sich 38,25, für 8 OCH_3 48,22 Proc. berechnen.)

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast.

1. 0,426 mg Subst. in 6,478 mg Campher $\Delta = 5{,}5^0$.
2. 0,242 „ „ „ 2,979 „ „ $\Delta = 7{,}1^0$.
3. 0,231 „ „ „ 3,194 „ „ $\Delta = 6{,}0^0$.
4. 0,518 „ „ „ 6,202 „ „ $\Delta = 6{,}8^0$.

Ber. 500,2 Gef. 470, 459, 487, 492.

Aus dem Filtrat des oben beschriebenen Körpers krystallisierten beim Einengen zwei Stoffe: fast farblose Nadeln und gelbe Prismen. Der gelbe Körper war in Alkohol leichter löslich und konnte aus der Mutterlauge einheitlich erhalten werden. Er zeigte nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methanol den Schmelzp.[1]) 237°. Das farblose Produkt ließ sich wegen der geringen Menge nicht rein erhalten. Es schien jedoch identisch mit den Krystallen, die während der Methylierung ausgefallen waren.

Zinkstaubdestillation der Triacetyl-thelephorsäure.

8—10 mg Thelephorsäureacetat wurden mit der 15 bis 20 fachen Menge Elektrolytzinkstaub vermischt und in einem Knieröhrchen mit freier Flamme rasch erhitzt. Nach 1 Minute war die Reaktion beendet und ein schwachgelbes Öl in die kälteren Teile des Röhrchens destilliert. Beim Erkalten wurde es vollständig krystallin. Aus 125 mg Substanz wurden 12 mg des Kohlenwasserstoffes gewonnen und aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 125°.

4,806 mg Subst. (bei 80° im Hochvakuum getrocknet): 16,520 mg CO_2, 2,48 mg H_2O.

$C_{18}H_{14}$ (230,1) Ber. C 93,87 H 6,13 Gef. C 93,75 H 5,77.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast.

1. 0,272 mg Subst. in 2,736 mg Campher $\Delta = 17{,}6^0$.
2. 0,296 „ „ „ 3,648 „ „ $\Delta = 15{,}1^0$.
3. 0,304 „ „ „ 2,986 „ „ $\Delta = 17{,}7^0$.

Ber. M 230,1 Gef. 226, 221, 229.

Oxydation des Kohlenwasserstoffs mit Permanganat.

9,825 mg reiner, trockener Kohlenwasserstoff wurden in wenig reinem 96-proc. Äthylalkohol (der mit Permanganat nicht merklich reagierte) gelöst, mit einigen Tropfen ver-

[1]) Die Schmelzpunkte in dieser Arbeit sind nicht korrigiert.

Digitized by Google

dünnter Schwefelsäure versetzt und mit $^n/_{10}$-Permanganatlösung oxydiert. Die bei der Reaktion entstehende Säure fiel sofort in farblosen Krystallen aus. Nach Zugabe der ersten Tropfen Permanganat mußte zur Einleitung der Oxydation gelinde erwärmt werden, dann ging sie bei Zimmertemperatur rasch und glatt vor sich.

Verbraucht: 7,86 ccm $^n/_{10}$-Kaliumpermanganatlösung, das entspricht 9,3 Atomen Sauerstoff; für die Verbrennung des Butadienderivates zur Phenanthrencarbonsäure berechnen sich 10 Atome Sauerstoff. Die gebildete Säure wurde abfiltriert und aus 80-proc. Essigsäure umkrystallisiert. Schmelzp. 254°.

Mischschmelzpunkt mit Phenanthren-2-carbonsäure[1]): keine Depression. Phenanthren-2-carbonsäure wurde nach den Angaben von A. Werner[1]) und L. F. Fieser[1]) dargestellt und analysiert.

3,506 mg Subst.: 10,390 mg CO_2, 1,41 mg H_2O.

$C_{15}H_{10}O_2$ (222,1) Ber. C 81,05 H 4,54 Gef. C 80,82 H 4,50.

Zinkstaubdestillation der Säure vom Schmelzp. 254°.

4 mg der Säure wurden mit etwa 120 mg Elektrolytzinkstaub gemischt und über freier Flamme im Knieröhrchen destilliert. Nach einiger Zeit erschien ein farbloses Sublimat am Ende des Röhrchens. Schmelzp. 96—97°. Mischschmelzpunkt mit Phenanthren (98—99°): keine Depression.

Oxydation der Thelephorsäure mit Perhydrol.

100 mg Thelephorsäure wurden in 12 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge gelöst und mit 5 ccm 30-proc. Wasserstoffperoxyd versetzt. Dabei färbte sich die blaue Lösung des Alkalisalzes sofort violett. Das Reaktionsgemisch wurde bis zur völligen Entfärbung, die nach $4^1/_2$ Stunden eingetreten war, in ein Wasserbad von 50° gebracht. Nach dem Erkalten wurde die Lösung angesäuert, mehrfach ausgeäthert und der Ätherauszug mit Bicarbonatlösung in phenolische und saure Anteile zerlegt. Die Phenolfraktion hinterließ beim Einengen nur eine Spur Rückstand, die Säurefraktion gab 46 mg einer fast

[1]) A. a. O.

Digitized by Google

farblosen, krystallinen Substanz. Aus verdünnter Essigsäure farblose Nädelchen vom Schmelzp. 241° (unter Zersetzung).

4,700 mg Subst. (bei 120° im Vakuum getrocknet): 8,215 mg CO_2, 1,06 mg H_2O.

$C_9H_6O_7$ (226,1) Ber. C 47,78 H 2,68 Gef. C 47,67 H 2,50.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast.

1. 0,315 mg Subst. in 3,350 mg Campher $\Delta = 16{,}7°$.
2. 0,295 „ „ „ 2,875 „ „ $\Delta = 18{,}6°$.

Ber. M 226,1 Gef. 225, 221.

Der Mischschmelzpunkt mit *1-Oxybenzol-2,4,5-tricarbonsäure* (Oxy-trimellithsäure) zeigte keine Depression.

Darstellung der Oxytrimellithsäure.[1])

8 g Pseudocumolsulfosäure[2]) wurden mit Kalilauge neutralisiert, auf etwa 100 ccm verdünnt und 40 g pulverisiertes Kaliumpermanganat zugegeben. Nach dreitägigem Erhitzen auf dem Wasserbad war die Oxydation beendet. Die nach Absaugen des Braunsteins klare Lösung wurde mit Essigsäure neutralisiert. Mit Bleiacetat fiel die Säure als Kalium-Bleidoppelsalz, das mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Das nach dem Eindampfen zurückbleibende Kaliumsalz (4 g) wurde mit 20 g Ätzkali 10 Minuten auf 150—160° erhitzt. Die Oxysäure wurde nach Ansäuern mit viel Äther ausgeschüttelt und viermal aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt bei raschem Erhitzen 240—241° unter Zersetzung.

Oxydation der Hexahydro-thelephorsäure mit Perhydrol.

110 mg Farbstoff wurden in Eisessig mit Platinmohr nach Willstätter hydriert. Das größtenteils ungelöste Hydrierungsprodukt wurde mit dem Katalysator abfiltriert und gründlich mit Wasser gewaschen. Aus der Eisessiglösung ließ sich durch Eindampfen im Vakuum der Rest der Substanz gewinnen. Die Hexa-hydro-thelephorsäure wurde durch Auflösen in $^n/_{10}$-Natronlauge vom Katalysator getrennt und mit 5 ccm Perhydrol bei 50° oxydiert. Die Reaktion erfolgte zu Anfang lebhafter als bei der Oxydation der nicht hydrierten Thelephorsäure und war nach 4 Stunden beendet. Die Aufarbeitung wurde wie im vorstehenden Versuch durchgeführt.

[1]) Durchgeführt von Herrn cand. chem. Fernholz.

[2]) Dargestellt nach A. 184, 199 (1877); vgl. B. 16, 190 (1883) und B. 19, 2514 (1886).

Digitized by Google

Das Rohprodukt (58 mg) ergab beim Umkrystallisieren aus 70-proc. Alkohol eine schwerer lösliche Fraktion vom Schmelzpunkt 236—237°, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus 80-proc. Essigsäure bei 240° schmolz und mit *Oxytrimellithsäure* identisch war. Aus der Mutterlauge krystallisierte beim Einengen ein Gemisch, aus dem sich mit Essigester die eine Komponente herausholen ließ. Farblose Blättchen, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Essigester bei 150° schmolzen.

Ausbeute 10,2 mg. Der Mischschmelzpunkt mit *Adipinsäure* ergab keine Depression.

Zur Analyse wurde bei 80° im Hochvakuum über P_2O_5 getrocknet.
4,559 mg Subst.: 8,260 mg CO_2, 2,77 mg H_2O.

$C_6H_{10}O_4$ (146,1) **Ber. C 49,29 H 6,90 Gef. C 49,41 H 6,80.**

Oxydation der Thelephorsäure mit Chromtrioxyd.

107 mg Farbstoff wurden mit 12,5 ccm Essigsäureanhydrid und einer Spur konz. Schwefelsäure $^1/_2$ Stunde zum Sieden erhitzt. Dann war völlige Acetylierung eingetreten. Die erkaltete Lösung wurde mit der gleichen Menge Eisessig verdünnt, wieder erhitzt und im Laufe von 5 Minuten mit 450 mg Chromtrioxyd oxydiert. Die Reaktion ist ziemlich heftig. Nach Erkalten und Verdünnen mit der doppelten Menge Wasser wurde dreimal mit viel Äther ausgeschüttelt, die Ätherauszüge wurden mehrfach mit Wasser gewaschen und eingedampft. Zuletzt wurde im Vakuum der Eisessig entfernt. Rohprodukt 59 mg, Schmelzp. 142—146°.

Der gesamte Rückstand wurde zur Verseifung mit 5 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge 1 Stunde lang zum Sieden erhitzt. Dabei ging er allmählich mit schwach gelber Farbe in Lösung. Nach Beendigung der Reaktion wurde in der Hitze vorsichtig angesäuert. Beim Erkalten krystallisierten 34 mg eines fast farblosen Produktes aus. Es wurde aus Alkohol-Äther (1 : 3) umkrystallisiert; dabei schieden sich nur 5 mg *Oxytrimellithsäure* vom Schmelzp. 237—240° aus. Das Filtrat wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus 80-proc. Essigsäure umkrystallisiert. Kleine farblose Nadeln vom Schmelz-

Digitized by Google

punkt 288°, nach nochmaligem Umkrystallisieren 290°. Ausbeute 22 mg.

4,430 mg Subst. (bei 100° im Vakuum getrocknet): 8,220 mg CO_2, 1,02 mg H_2O.

$C_{16}H_{10}O_{11}$ (378,1) Ber. C 50,78 H 2,67 Gef. C 50,61 H 2,57.

Decarboxylierung der Säure vom Schmelzp. 290°.

10 mg der Säure wurden in wenigen Tropfen Kaliumbicarbonatlösung aufgenommen und auf dem Wasserbad rasch zur Trockne eingedampft. Eine schwache Braunfärbung des Salzes ließ sich dabei nicht vermeiden. Das gut getrocknete Kaliumsalz wurde in ein Knieröhrchen gefüllt und dieses evakuiert. Dann wurde das Ende des Röhrchens rasch mit freier Flamme erhitzt.[1]) Bald zeigte sich im kälteren Teil des Röhrchens ein fast farbloses, gut krystallisiertes Destillat. Es wurde so gearbeitet, daß die Reaktion im Laufe einer Minute beendet war. Die Ausbeute aus 82 mg Säure, die in 8 Ansätzen destilliert wurden, betrug 22 mg. Schmelzpunkt 221—223°, nach Umkrystallisieren aus 70-proc. Alkohol 234°. Die wäßrige Lösung des Phenols wird mit Eisenchlorid braun gefärbt.

3,805 mg Subst. (bei 80° im Vakuum getrocknet): 9,989 mg CO_2, 1,68 mg H_2O.

$C_{12}H_{10}O_3$ (202,1) Ber. C 71,26 H 4,99 Gef. C 71,60 H 4,94.

Oxydation des Trioxy-diphenyls mit Perhydrol.

12 mg Substanz wurden in 2 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge gelöst und mit 1 ccm 30-proc. Wasserstoffperoxyd 4 Stunden lang bei 50° oxydiert. Das Reaktionsgemisch wurde angesäuert und ausgeäthert, der Ätherauszug zur Entfernung unveränderten Ausgangsmaterials mit Bicarbonatlösung fraktioniert. Die Säurefraktion hinterließ 3,9 mg eines krystallinen Rückstandes vom Schmelzp. 198—199°. Beim Umkrystallisieren aus Wasser stieg der Schmelzpunkt auf 211°. Der Mischschmelzpunkt mit *p-Oxy-benzoesäure* (213°) gab keine Depression.

[1]) Vgl. H. 142, 132 (1925).

Digitized by Google

Synthese des 4,3′,6′-Trioxy-diphenyls.

a) *Darstellung des p-Methoxy-phenyl-chinons.*[1])

4,1 g p-Anisidin wurden mit 10 ccm 32-proc. Salzsäure und 2,3 g Nitrit unter Zugabe von Eis diazotiert. Nach Eintragen von 18 g krystallisiertem Natriumacetat wurde die Diazolösung zu einer Lösung von 3,6 g Benzochinon in 35 ccm Alkohol gefügt und die Mischung auf 60 g Eis in 250 ccm Wasser gegossen. Nachdem die lebhafte Stickstoffentwicklung beendet ist, wird das gebildete Chinonderivat abfiltriert und einige Male aus 50-proc. Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 110°.

4,802, 4,623 mg Subst. (bei 50° im Vakuum getrocknet): 12,830, 12,330 mg CO_2, 2,07, 1,95 mg H_2O.

$C_{13}H_{10}O_3$ (214,1)
Ber. C 72,80 H 4,71 Gef. C 72,89, 72,76 H 4,82, 4,72.

b) *Reduktion und Entmethylierung.*

200 mg des Chinons wurden mit 9 ccm Jodwasserstoffsäure (1,7) 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach einiger Zeit hatten sich Krystalle abgeschieden, die trocken an der Luft aufbewahrt wurden, bis das anhaftende Jod zum größten Teil verschwunden war. Eine zweite Menge des Rohproduktes wurde aus der mit Wasser verdünnten Mutterlauge durch Ausäthern gewonnen. Die nur mehr schwach gefärbten Rohprodukte wurden mehrmals aus 70-proc. Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 234,5°; der Mischschmelzpunkt mit dem analytischen Phenol zeigte keine Depression.

3,306, 2,927 mg Subst. (bei 100° im Vakuum getrocknet): 8,601, 7,652 mg CO_2, 1,485, 1,340 mg H_2O.

$C_{12}H_{10}O_3$ (202,1)
Ber. C 71,26 H 4,99 Gef. C 70,95, 71,30 H 5,03, 5,12.

[1]) A. a. O.

Digitized by Google

Zur Kenntnis des Zymosterins. II;

von *F. Reindel* und *A. Weickmann*.

Mit 1 Figur im Text.

[Aus dem organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München.]

(Eingelaufen am 16. August 1930.)

In unserer ersten Mitteilung[1]) über dieses Sterin hatten wir dasselbe durch mühsame fraktionierte Krystallisation unter Verwendung von Tierkohle aus Gemischen mit Ergosterin isoliert. Wir erhielten Präparate, „die mit Sicherheit weniger als 0,3 Proc. Ergosterin enthielten, vielleicht ganz frei davon waren". Es erschien uns für eine weitere Bearbeitung wünschenswert, die Gewinnung wesentlich zu vereinfachen; denn die Darstellung reinen Zymosterins nach der angegebenen Methode war nicht nur zeitraubend, sie war auch abhängig von der Beschaffenheit der verwendeten Tierkohle. Nun bemerkten wir schon früher[2]), daß ein krystallisiertes Additionsprodukt von Brom an die Acetylverbindung des Zymosterins für die Reindarstellung wahrscheinlich mit Vorteil zu verwenden sei. Diese Hoffnung ist inzwischen erfüllt worden. Bald nach unserer Mitteilung hat auch M. Heilbron[3]) die Reindarstellung auf dem Wege über Bromanlagerungsprodukte beschrieben; das von ihm erhaltene Zymosterin hatte Schmelzp. 108—110°, $[\alpha]_{5461}^{22} = +38{,}6°$, Acetylverbindung Schmelzp. 106—107°. Dieses Produkt kann, besonders seiner niedrigen Drehung nach, nicht als reines Zymosterin angesprochen werden. Nach unseren Erfahrungen ist die Verwendung des freien Sterins für die Bromanlagerung unzweckmäßig, insbesondere aber treten bei der von Heilbron angewandten Methode der Entbromierung durch Kochen mit Eisessig-Zinkstaub tiefgehende Veränderungen ein, die wir auch bei unseren Versuchen gelegentlich beobachten konnten.

[1]) A. 475, 86 (1929). [2]) a. a. O., S. 100.
[3]) Soc. 1929, S. 2255.

Digitized by Google

Wir verwendeten die Acetylverbindung des Rohzymosterins, die wir nach der a. a. O. beschriebenen Methode darstellten. Die Bromierung erfolgt durch Zugabe der in Eisessig gelösten, theoretischen Brommenge zur Acetylverbindung, gelöst in eisgekühlten absolutem Äther. Die Gegenwart von etwas Ammonacetat schränkt schädliche Nebenreaktionen ein. Das Zymosterinacetatdibromid schmilzt rein bei 168 bis 169° (korr.) $[\alpha]_{5463} = -9{,}7°$. Seine Analyse ergab auffallenderweise Werte, die besser für eine Formel $C_{30}H_{50}O$ für das zugrunde liegende Zymosterin sprechen. Wir können uns jedoch noch nicht entschließen, auf Grund dieses Resultates die früher von anderen Forschern[1]) und von uns begründete Formel $C_{27}H_{44}O$ aufzugeben. Das Acetatdibromid läßt sich unter milden Bedingungen verseifen zum Dibromid des Zymosterins Schmelzp. 158° (korr.) $[\alpha[_{5463} + 7{,}1°$.

Die Entbromierung muß vom Acetatdibromid aus zur Vermeidung tiefgreifender Zersetzungen durch 10—12stündiges Schütteln mit Eisessig-Zinkstab *in der Kälte* erfolgen.

Die so erhaltene Acetylverbindung und das durch Verseifen erhaltene freie Zymosterin gaben folgende physikalische Konstanten:

	Schmelzp.	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_{5463}$	$f = \frac{[\alpha]_{5463}}{[\alpha]_D}$
Zymosterin	106—109	+ 52,2	+ 58,7	1,12
Acetylverbindung . . .	102—104	+ 33,6	+ 38,9	1,15
Benzoylverbindung . . .	125—127 (klar 130)	+ 44,6	+ 51,5	1,16

Wie ein Vergleich mit dem in unserer früheren Abhandlung beschriebenen Zymosterin ergibt, sind die physikalischen Konstanten beider Sterine nahezu gleich.

Mit dem so dargestellten Material konnten wir zunächst unsere früheren, inzwischen auch von Heilbron[2]) gemachten Beobachtungen bestätigen, daß bei der katalytischen Hydrierung des Zymosterins trotz zweier vorhandener Doppelbindungen nur 1 Mol H_2 aufgenommen wird. Das schon beschriebene *α-Dihydrozymosterin* ließ sich auch durch

[1]) A. **473**, 300 (1929). [2]) a. a. O.

Digitized by Google

Hydrierung unter Druck, bei höherer Temperatur, durch Anwendung anderer Reduktionsmittel nicht zum gesättigten Zymostanol hydrieren. Erst nach Isomerisation des *α-Dihydrozymosterins* zum *β-Dihydrozymosterin* unter dem Einfluß von Chlorwasserstoff (wodurch die noch vorhandene Doppelbindung an eine andere Stelle des Moleküls verschoben wird) läßt sich dasselbe unter Aufnahme eines 2 Mol Wasserstoffs zum gesättigten *Zymostanol* hydrieren. Schmelzp. 137—138°, $[\alpha]_{5463} = +20{,}6°$. *Acetylverbindung*: Schmelzp. 130—131°.

Soweit wir feststellen können, ist das Zymostanol mit keinem der in der Literatur bekannten total hydrierten Sterine identisch. Besonders verglichen haben wir es mit dem *allo-α-Ergostanol*, worüber im experimentellen Teil berichtet ist.

Zur Vervollständigung haben wir das verfügbare Material an Zymosterin noch zur Darstellung des ihm entsprechenden Ketons verwendet.

Die Oxydation des Zymosterins mit Chromsäure und Eisessig zum *Zymostadienon* gelingt nur mit mäßiger Ausbeute. Das Keton schmilzt bei 162—164° (korr.), *Oxim*: Schmelzp. 238 bis 240° (korr.). Die als Nebenprodukte entstehenden Säuren konnten bis jetzt nicht einheitlich gewonnen werden.

Der Bund der Freunde der Technischen Hochschule, München, hat durch Zuweisung von Geldmitteln, die Firmen I. G. Farbenindustrie, Werk Elberfeld und E. Merck, Darmstadt, durch Ausgangsmaterial diese Arbeit unterstützt, wofür wir ihnen auch hier bestens danken.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Zymosterin-acetat-dibromids.

5 g des getrockneten ergosterinhaltigen Acetats werden in 100 ccm abs. Äther gelöst; die eisgekühlte ätherische Lösung wird auf einmal mit einer unmittelbar vor dem Versuch hergestellten Lösung von 1,9 g Brom und 5 g Ammonacetat in 50 ccm Eisessig versetzt.

Die Reaktionslösung bleibt unter diesen Bedingungen vollkommen farblos und muß sofort durch wiederholtes Durchschütteln mit Wasser und dann mit Natriumbicarbonat sorgfältig von nebenher entstandenem Bromwasserstoff und

Digitized by Google

von Eisessig befreit werden. Die mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung wird bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt und dann stehengelassen. Nach einer halben Stunde kann man durch Absaugen das Dibromid in fast reinem Zustande erhalten. Durch weiteres Einengen der ätherischen Mutterlauge lassen sich weitere Krystallisationen erzielen, die aber zur vollständigen Reinigung einer öfteren Umkrystallisation aus Ligroin oder abs. Äther bedürfen. Die Gesamtausbeute ist abhängig vom Ergosteringehalt. Das Acetatdibromid bildet farblose Blättchen vom Schmelzp. 168 bis 169° (korr.).

Zur Analyse wurde bei 146° bzw. bei 98° im Vakuum getrocknet.

5,227 mg, 5,034 mg Subst.: 11,665 mg, 11,40 mg CO_2, 3,790 mg, 3,69 mg H_2O. — 9,334 mg, 6,288 mg Subst.: 5,39 mg, 3,60 mg AgBr.

$C_{29}H_{46}O_2Br_2$	Ber.	C 59,36	H 7,91	Br 27,27
$C_{32}H_{52}O_2Br_2$	,,	,, 61,12	,, 8,34	,, 25,44
	Gef.	,, 60,86, 61,76	,, 8,11, 8,20	,, 24,57, 24,36.

$[\alpha]_{5461} = -9{,}7, -9{,}6$ ($\alpha_{5461} = -0{,}11, 0{,}10$; $c = 1{,}119, 1{,}026$. $l = 1{,}01$).

Zymosterin-acetat-dibromid ist ein ziemlich empfindlicher Körper. Er läßt sich unverändert nur aus indifferenten Lösungsmitteln umkrystallisieren. Am besten bewähren sich Ligroin und abs. Äther. Das Dibromid ist in Methyl- und Äthylalkohol außerordentlich schwer und nur unter Veränderung löslich, leichter in Aceton und Essigester spielend in Benzol, Chloroform, Toluol, Xylol, Dioxan.

Wie ein Vergleich der theoretischen und gefundenen Werte ergibt, stimmen die Analysen besser auf eine Formel $C_{30}H_{50}O$ für das zugrunde liegende Sterin.

Verseifung. Schüttelt man in Alkohol suspendiertes Dibromid *kalt* mit etwas überschüssigem alkoholischen Ätzkali, so erfolgt lediglich die Verseifung der Acetylgruppe. Das Dibromid des freien Zymosterins ist in Äther viel schwerer löslich als das Acetat. Aus Chloroform-Äther krystallisiert es in Form langgestreckter Rauten, aus Essigester bildet es Nadeln vom Schmelzp. 157—158°.

5,952 mg Subst. (bei 146° getrocknet): 3,705 mg AgBr.

$C_{27}H_{44}OBr_2$	Ber.	Br 29,36	Gef. Br 26,49
$C_{30}H_{50}OBr_2$	,,	,, 27,26.	

$[\alpha]_{5463} = +7{,}1$ ($\alpha_{5463} = +0{,}03$, $c = 0{,}418$, $l = 1{,}01$).

Digitized by Google

Entbromung des Zymosterin-acetat-dibromids.

Die Entbromierung erfolgt mit Zink-Eisessig in der Kälte. Eine beliebige Menge Dibromid wird in $^1/_2$ bis 1 Liter 95-proz. Eisessig suspendiert und mit der doppelten Gewichtsmenge Zinkstaub 10—12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Nach Beendigung der Entbromierung, die man durch Aufarbeiten einer kleinen Probe erkennen kann, filtriert man von Zinkstaub und fällt das nunmehr gelöste Reaktionsprodukt mit Wasser. Dieses wird filtriert, sorgfältig mit Wasser gewaschen und zweimal aus Sprit umkrystallisiert. Das *Zymosterinacetat* schmilzt rein bei 102—104° und ist identisch mit dem früher beschriebenen Produkt. Aus Sprit oder Methylalkohol krystallisiert es in regellosen großen Platten. Es enthält kein Kristallwasser.

Spez. Drehung:
$[\alpha]_D = +33{,}6°$; $[\alpha]_{5463} = +38{,}9°$.
($\alpha_D = +0{,}38$; $\alpha_{5463} = +0{,}44$; $c = 1{,}119$; $l = 1{,}01$.)

Durch *Verseifung* des Zymosterinacetats in üblicher Weise erhält man das freie *Zymosterin*. Dasselbe hat einen Schmelzpunkt von 107—110°. Es krystallisiert aus Methylalkohol oder Sprit in Platten. Zur Krystallwasserbestimmung wurde im Vakuum bei 75° bis zur Konstanz getrocknet. Das Sterin zeigte eine Gewichtsabnahme, die 1 Mol Wasser entspricht:

0,1356 g Subst. verloren im Vakuum bei 73° 0,0065 g an Gewicht.

Ber. $1\,H_2O$ 4,3 Gef. $1\,H_2O$ 4,1.

Spez. Drehung:
$[\alpha]_D = +52{,}2$; 51,2; $[\alpha]_{5463} = +58{,}7$; +58,6; +59,3°.
($\alpha_D = +0{,}56$; +0,55; $\alpha_{5463} = +0{,}63$; +0,63; +0,67; c=1,063; 1,065; 1,119; $l = 1{,}01$.)

Farbreaktionen: 1. Die Chloroformlösung des Zymosterins gibt mit konz. Schwefelsäure (Salkowskische Reaktion) Gelbrotfärbung der Schwefelsäure. Chloroform bleibt farblos. 2. Reaktion von Liebermann-Burchard, in der Weise ausgeführt, daß zu 1 ccm Essigsäureanhydrid, in dem etwas Sterin suspendiert ist, $^1/_2$ ccm Essigsäureanhydrid, welches 1—2 Tropfen konz. Schwefelsäure enthält, gegeben wurde; es wurde zunächst Rotfärbung beobachtet, die über Blau nach beständigem Grün überging. 3. Nach Tortelli-Jaffé[1]) oder mit Trichloressigsäure (Rosenheim) keine Farbreaktion.

[1]) Helv. **12**, 187 (1929).

Digitized by Google

Benzoylderivat: In abs. Pyridin mit Benzoylchlorid dargestellt; umkrystallisiert aus Essigester-Methylalkohol. Schmelzp. 125—127°, klar bei 130°.

4,807 mg Subst. (bei 75° im Vakuum getrocknet): 14,68 mg CO_2, 4,38 mg H_2O.

$C_{34}H_{48}O_2$	Ber. C 83,54	H 9,91
$C_{37}H_{54}O_2$	„ „ 83,70	„ 10,26
	Gef. „ 83,32	„ 10,20.

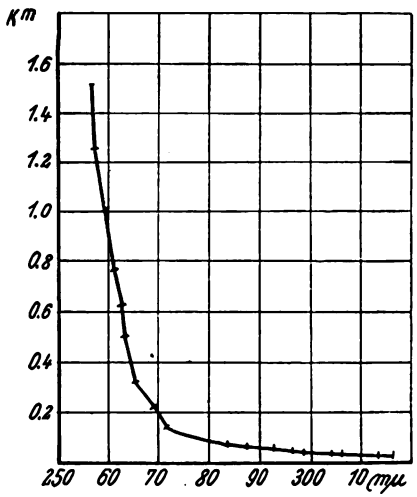
Spez. Drehung:

$[\alpha]_D = +44{,}6°$; $43{,}6°$; $[\alpha]_{5463} = +51{,}5°$; $51{,}6°$.

($\alpha_D = +0{,}45°$; $0{,}33°$; $\alpha_{5463} = +0{,}52$; $0{,}39$; $c = 1{,}001$; $0{,}748$; $l = 1{,}01$.)

Das Benzoyl-zymosterin zeigt die Erscheinung der Dimorphie; es wird zuerst in langen Stäbchen erhalten, die bei längerem Stehen in tetraederähnliche Krystalle zerfallen.

Ultraviolettabsorptionskurve des reinen Zymosterins.[1])



Zymosterin $[\alpha]_D = +52{,}2$. $[\alpha]_{5463} = +58{,}7$

0,5-proc. Lösung in Äther.

Verhalten des Zymosterins bei der Bestrahlung.

0,4 g Zymosterin wurde, in 200 ccm abs. Sprit im Quarz-Erlenmeyerkolben gelöst, unter Einleiten von Stickstoff

[1]) Die Kurve wurde von Herrn Dr. W. Menschick an der deutschen Forschungsanstalt für Psychiatrie, München aufgenommen, wofür wir ihm sowie Herrn Dr. J. Page auch an dieser Stelle bestens danken.

Digitized by Google

2 Stunden der Einwirkung ultravioletten Lichtes (Heraeuslampe, Entfernung etwa 5 cm) unterworfen.

	$[\alpha]_{5463}$	$[\alpha]_D$	$f = \frac{5463}{[\alpha]_D}$
Drehung vor der Bestrahlung	+ 58,7	52,2	1,12
Drehung nach der Bestrahlung . . .	+ 58,6	51,2	1,14

Zymosterin bleibt also unverändert. Auf Grund dieses Ergebnisses haben wir Versuche unternommen aus Rohzymosterin durch Einwirkung von ultraviolettem Licht das leicht veränderliche Ergosterin zu entfernen. Versuchsanordnung wie oben.

Tab. 1 enthält die Ergebnisse der Belichtung mit stark ergosterinhaltigen Rohzymosterin. Tab. 2 zeigt die Versuchsergebnisse durch Bestrahlung aus weitgehend vorgereinigtem Zymosterin die letzten Reste von Ergosterin zu entfernen.

Tabelle 1.

Substanzmenge in 200 ccm in g	Bestrahlungsdauer in Stunden	Drehung vor der Bestrahlung in °	Drehung n. der Bestrahlung in °
0,2	4	± 0	+ 23,7
0,2	8	± 0	+ 35,2
0,2	4	± 0	+ 23,2
1,0	1	+ 9,6	+ 20,2
1,0	2	+ 9,6	+ 26,3
1,0	3	+ 9,6	+ 31,5

Tabelle 2.

Ausgangsmaterial vor Bestrahlung: + 52,6°.
Je 1 g in 200 ccm Sprit.

Bestrahlungsdauer	Drehung nach der Bestrahlung
15 Min.	+ 56,8
20 ,,	+ 58,7
25 ,,	+ 58,9
30 ,,	+ 62,0
35 ,,	+ 59,0
40 ,,	+ 59,8
40 ,,	+ 60,0
50 ,,	+ 56,3
60 ,,	+ 60,5

Die auf diese Weise erhaltenen Zymosterinpräparate sind auf Grund der Tortelli-Jaffé-Reaktion vollkommen ergosterinfrei. Die

Digitized by Google

physikalischen Konstanten befinden sich in völliger Übereinstimmung, mit denen durch andere Methoden dargestellten reinen Zymosterins. Trotz der eindeutigen Einwirkung des ultravioletten Lichtes hatten wir bei vielfacher Wiederholung gelegentlich Versager, ohne daß wir die Gründe hierfür ausfindig machen konnten.

Katalytische Hydrierung des Zymosterins.

Die katalytische Hydrierung des über das Dibromid dargestellten Zymosterins bestätigte den schon in unserer früheren Mitteilung geschilderten Befund, wonach sich auf direktem Weg nur eine Doppelbindung hydrieren läßt. Auch die physikalischen Konstanten des dihydrierten Zymosterins, das wir jetzt *α-Dihydrozymosterin* nennen, erfahren keine Änderung. Es wurde auch versucht, durch Anwendung anderer Katalysatoren und anderer Reduktionsmittel die 2. Doppelbindung zu erfassen. Die Hydrierung mit Platinmohr in Eisessig bei 90°, Platinoxyd in der Kälte und bei 90°, führte nur zur Dihydrostufe, während Hydrierungsversuche mit in Eisessig reversiblem kolloidalem Platin ohne Druck bei gewöhnlicher und höherer Temperatur, mit 8 Atm. Druck bei gewöhnlicher Temperatur, Platinmohr in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Hydrazinhydrat, Natrium-Äthylalkohol, Natrium-Amylalkohol, Aluminiumamalgam-Äther das Zymosterin entweder unverändert ließen oder nur zur Dihydrostufe führten.

Einwirkung von gasförmiger HCl auf Dihydrozymosterin.

Leitet man in eine absolute Chloroformlösung von *α-Dihydrozymosterin* eine Stunde lang einen Strom trockenen Chlorwasserstoffs, so erhält man nach dem Abdampfen des Chloroforms und Verreiben mit Methylalkohol ein halogenfreies Produkt, das sich außer durch den Schmelzp. auch durch seine Krystallform vom Ausgangsmaterial unterscheidet: Platten aus Sprit, längliche Blättchen aus Methylalkohol, die bei 99—100° schmelzen. In Anlehnung an den analogen Übergang von α-Ergostenol in *β*-Ergostenol[1]) bezeichnen wir das neue Sterin als *β-Dihydro-zymosterin.*

0,0726 g Subst. verloren bei 60° im Vakuum getrocknet 3,9 mg.
Ber. für 1 H_2O: 4,5 Gef. 5,4.

[1]) A. **452**, 44 (1927).

Digitized by Google

5,190 mg Subst.: 15,97 mg CO_2, 5,49 mg H_2O.

$C_{27}H_{46}O$	Ber.	C 83,86	H 12,00
$C_{30}H_{52}O$	,,	,, 84,03	,, 12,24
	Gef.	,, 83,92	,, 11,84.

Spez. Drehung: $[\alpha]_{5463} = +32{,}1^0$; ($\alpha_{5463} = +0{,}14$; $c = 0{,}430$; $l = 1{,}01$.)

β-Dihydrozymosterin ist mit Digitonin fällbar. Bei der Salkowskischen Reaktion färbt sich die Schwefelsäure gelb.

Acetylierung des β-Dihydrozymosterins führt zum β-Dihydrozymosterinacetat, das von uns schon früher dargestellt worden ist. Aus Methylalkohol krystallisiert es in haarfeinen, verfilzten Nadeln, vom Schmelzp. 74—75°. Es enthält kein Krystallwasser.

Spez. Drehung: $[\alpha]_{5463} = +15{,}1^0$; $+15{,}6^0$. ($\alpha_{5463} = +0{,}19$; 0,21; $c = 1{,}246$; 1,330; $l = 1{,}01$.)

Katalytische Hydrierung des β-Dihydrozymosterins.

0,4 g β-Dihydro-zymosterin wurde in Eisessiglösung mit Platinmohr (nach Feulgen) unter Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Die Aufnahme der theoretischen Menge Wasserstoff (26 ccm) erfolgte in einem Zeitraum von 3 Stunden. Das Reaktionsprodukt krystallisiert aus Methylalkohol in Form von rautenförmigen Blättchen. Der negativen Salkowskischen Reaktion nach liegt hier das total hydrierte Zymosterin, das Zymostanol vor. Es schmilzt bei 139—140°, ist mit Digitonin fällbar und enthält 2 Mol H_2O.

0,01167 g Subst. verloren nach dem Trocknen im Vakuum bei 80° 1,1 mg. Ber. für 2 H_2O: 8,8%; Gef. 9,5%.

3,907 mg Subst. (bei 90° im Vakuum getrocknet) 11,89 mg CO_2, 4,45 mg H_2O.

$C_{27}H_{48}O$	Ber.	C 83,42	H 12,46
$C_{30}H_{54}O$	,,	,, 83,64	,, 12,65
	Gef.	,, 83,01	,, 12,75.

Spez. Drehung: $[\alpha]_{5463} = +20{,}6^0$. ($\alpha_{5463} = +0{,}05$; $c = 0{,}241$; $l = 1{,}01$.)

Obwohl ein Mischschmelzpunkt mit allo-α-Ergostanol (141°) keine Depression ergab, wäre es verfehlt, auf eine Identität der beiden hydrierten Produkte zu schließen. Denn es sind in der Sterinreihe zahlreiche Fälle bekannt, wo sicher verschiedene Körper keine Schmelzpunktsdepression zeigen. Außerdem unterscheiden sich die Acetate in ihrem Schmelzp. deutlich voneinander.

Digitized by Google

Acetylverbindung, durch $^1/_2$ stündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid erhalten. Aus Methylalkohol schräg abgeschnittene Stäbchen. Schmelzp. 130—131° (allo-α-Ergostanolacetat: Schmelzp. 144°) Dem Gewichtsverlust nach beim Trocknen enthält es Krystallösungsmittel.

0,0149 g Subst. verloren im Vakuum bei 80° 0,00095 g. Ber. für 1 H_2O: 4,0%; für 1 CH_3OH: 6,9%; Gef. 6,3%.

Demnach käme 1 Mol Krystallmethylalkohol oder annähernd 2 Mol Wasser in Frage.

4,459 mg Subst: 13,15 mg CO_2, 4,73 mg H_2O.

$C_{29}H_{50}O_2$	Ber.	C 80,86	H 11,70
$C_{32}H_{56}O_2$	,,	,, 81,28	,, 11,95
	Gef.	,, 80,41	,, 11,87

Dasselbe Zymostanol-acetat läßt sich auch erhalten durch katalytische Hydrierung des β-Dihydrozymosterin-acetats. Die Absättigung der zweiten Doppelbindung erfolgte hier in $^3/_4$ Stunden. Durch Verseifung dieses Acetats kommt man zum Zymostanol mit obigen physikalischen Konstanten.

Zymostadienon.

2 g Zymosterin, gelöst in 80 ccm CrO_3-beständigem Eisessig wurden auf 90° erwärmt. Dazu wurde innerhalb einer Stunde unter Turbinieren eine Lösung von 2 g CrO_3 in 3 ccm Wasser und 17 ccm Eisessig zutropfen gelassen (achtfacher Überschuß). Nach dem Eintropfen wurde noch weiter erwärmt, bis die Chromsäure völlig reduziert war. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem üblichen Schema in saure und neutrale Bestandteile zerlegt. Die saure Fraktion ließ sich nicht zur Krystallisation bringen. Beim Verreiben der Neutralfraktion entstand eine geringe Krystallisation, die nach öfterem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 162—164° (korr.) schmolz, 70 mg. Durch Bildung des Oxims mittels Hydroxylamin konnte diese Verbindung als Keton charakterisiert werden. Das Oxim schmilzt bei 238—240° (korr.).

2,873 mg Subst. (bei 120° im Vakuum getrocknet) gaben bei 17° und 967 mm Druck 0,090 ccm Stickstoff.

$C_{27}H_{43}ON$	Ber.	N 3,52
$C_{30}H_{49}ON$	,,	,, 3,18
	Gef.	,, 3,38.

Digitized by Google

Assoziationen in Lösungen;

von *Jakob Meisenheimer* und *Oskar Dorner*.

Mit 27 Figuren im Text.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Tübingen.]

(Eingelaufen am 19. August 1930.)

Den Anstoß zu den in dieser Mitteilung beschriebenen Versuchen gaben Beobachtungen, die anläßlich reaktionskinetischer Untersuchungen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln gemacht wurden. Es ergab sich nämlich, daß scheinbar sehr einfache Reaktionen, wie z. B. die Bildung eines Alkylchlorids aus Alkohol und Chlorwasserstoff, tatsächlich einen sehr komplizierten Reaktionsmechanismus besitzen, d. h. nicht bimolekular, sondern tetra- oder pentamolekular verlaufen. Da nun Vierer- oder gar Fünferstöße sehr unwahrscheinlich sind, war es naheliegend, die gefundene hohe Reaktionsordnung auf eine der Umsetzung vorangehende Bildung von *Assoziaten* zurückzuführen. Solche Assoziate sollten dann aber auch nach den üblichen Methoden, z. B. kryoskopisch[1]) nachweisbar sein. Selbstverständlich war es für unsere Betrachtungen am wesentlichsten, Assoziationen zwischen den miteinander reagierenden Molekelarten festzustellen; um diese aber messen zu können, war die Kenntnis der Eigenassoziation, d. h. der Assoziation der betreffenden Molekelarten unter sich selbst Vorbedingung.

Eigenassoziationen.

Bei allen unseren Messungen bedienten wir uns der *kryoskopischen Untersuchungsmethode*. Als Lösungsmittel wurden hauptsächlich *Nitrobenzol* und *Dioxan* benutzt, in untergeordnetem Maße kamen auch *Benzol* und *Äthylenbromid* in Anwendung. Die Reinigung aller Materialien erfolgte mit größter Sorgfalt (vgl. Versuchsteil); die Schmelzpunkte der reinen Lösungsmittel lagen stets in Höhe der besten in der Literatur angegebenen Werte, zum Teil sogar etwas darüber.

[1]) Vgl. W. M. Madgin, J. B. Peel und H. V. A. Briscoe, Soc. **1928**, 707.

Digitized by Google

Die Ergebnisse unserer Messungen sind in den Figg. 1—7 dargestellt. Auf der Abszisse sind dabei die Konzentrationen in Molen pro Kilogramm Lösungsmittel aufgetragen, auf der Ordinate der zu jeder Konzentration zugehörige *Assoziationsfaktor n*, das ist der Quotient aus dem aus der Depression berechneten Molekulargewicht und dem einfachen Molekulargewicht des betreffenden Stoffes. Es besteht die Beziehung: $n = \frac{c \cdot K}{\Delta}$, wobei Δ die Gefrierpunktserniedrigung, K die molekulare Depressionskonstante und c die molare Konzentration je Kilogramm Lösungsmittel bedeuten. Wir haben unsere Messungen — von einer Ausnahme abgesehen — bis auf höchstens etwa 1,5-molare Lösungen ausgedehnt, da bei höheren Konzentrationen die Gültigkeit des Raoult-van't Hoffschen Gesetzes zu unsicher erscheint.

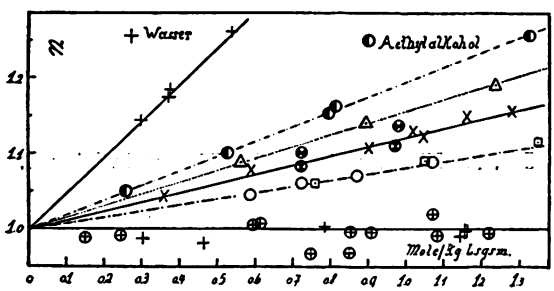


Fig. 1. Eigenassoziation in Dioxan.

⊕ Chlorwasserstoff + Phenol ○ Zimtalkohol
⊡ Benzylalkohol ⊗ Primärer Pentenylalkohol
⊗ Äthyl-vinyl-carbinol △ Diäthyläther × Allylalkohol

Wie die Figuren zeigen, erstrecken sich unsere Messungen auf sehr verschiedenartige Substanzgruppen. Trotzdem stimmen alle in den Figg. 1—7 wiedergegebenen Ergebnisse darin überein, daß *die Assoziation* mit recht großer Genauigkeit *in einer linearen Abhängigkeit von der Konzentration steht.*[1])

[1]) Dieser einfache Zusammenhang zwischen Assoziation und Konzentration ist auch schon von früheren Beobachtern gelegentlich festgestellt worden, besonders von K. Auwers; vgl. die ausgezeichnete Zusammenfassung von W. E. S. Turner, Molecular Association, London 1915. Die ebenfalls die Assoziation behandelnde Schrift von P. Walden, Molekulargrößen von Elektrolyten, 1923, kommt für die in dieser Mitteilung behandelten Assoziationen weniger in Betracht.

Digitized by Google

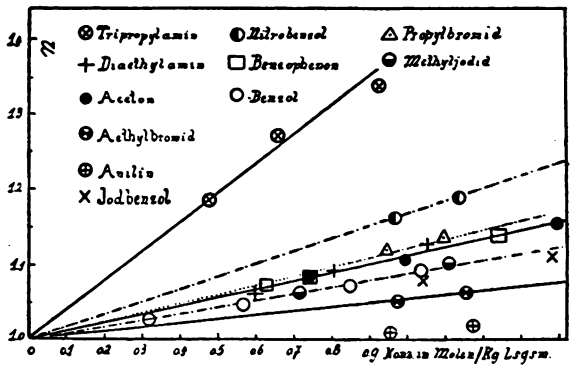


Fig. 2. Eigenassoziation in Dioxan.

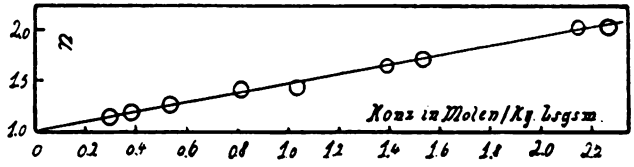


Fig. 3. Eigenassoziation des Wassers in Dioxan.

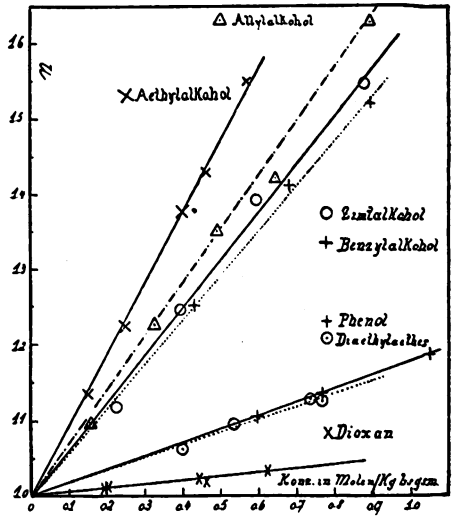


Fig. 4. Eigenassoziation in Nitrobenzol.

Digitized by Google

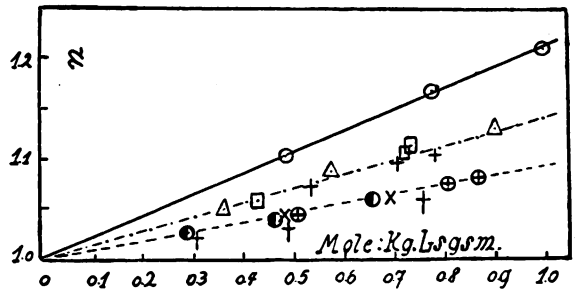


Fig. 5. Eigenassoziation in Nitrobenzol.

⊙ Diäthylamin △ Jodbenzol × Anilin
◐ Benzol + Äthylenbromid
⊕ Äthylbromid ⊡ Propylbromid † Anisol.

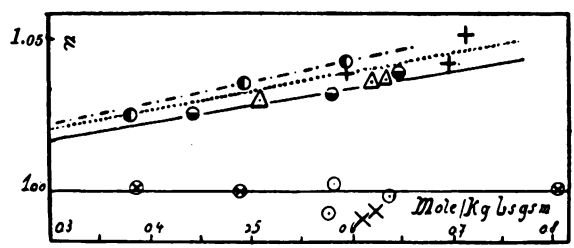


Fig. 6. Eigenassoziation in Nitrobenzol.

⊗ Benzophenon △ Benzoesäureäthylester + Aceton
◐ Trichloressigsäureäthylester ◒ Essigsäureäthylester
⊙ Benzoesäuremethylester. × Benzoesäurebenzylester.

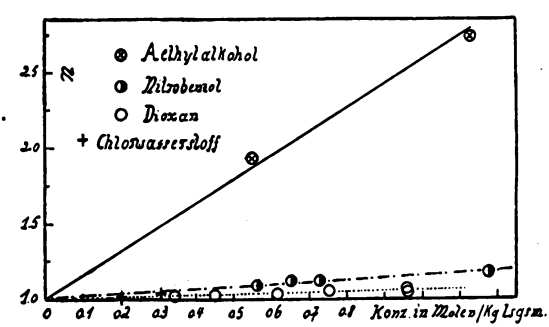


Fig. 7. Eigenassoziation in Benzol.

Digitized by Google

Der lineare Anstieg der Assoziationskurven beweist, daß es sich dabei unmöglich um eine Bildung einer einzigen, bestimmten, neuen Molekelart (Doppel-, Tripel- usw. Molekeln) handeln kann, sondern daß alle möglichen Assoziationsprodukte vom doppelten bis zum unendlichfachen Molekulargewicht entstehen.

Folgende Vorstellung ist geeignet, dies verständlich zu machen: Nur in unendlich verdünnten Lösungen erfolgt eine praktisch vollständige Aufteilung des gelösten Stoffs bis zu lauter Einzelmolekeln (m_1). Wenn die Konzentration (c) wächst, erfolgen immer häufiger Zusammenstöße, und diese Zusammenstöße führen zu einem teilweisen „Zusammenkleben" der Einzelmolekeln, zu einer Bildung von *Molekelhaufen.* Die üblichen Methoden der Molekulargewichtsbestimmung in Lösungen messen weiter nichts als die Anzahl der Molekelhaufen (a), die in der Lösung vorhanden sind, d. h. die Anzahl diskreter, aus dem gelösten Stoff bestehender Molekelanhäufungen (oder Einzelmolekeln), die je für sich vom Lösungsmittel umschlossen sind. Die Größe dieser Teilchen kann jeden beliebigen Wert m_x annehmen, wobei x jede ganze Zahl von 1—∞ durchlaufen kann. Die Häufigkeit, mit der die Molekelhaufen miteinander zusammenstoßen, muß in erster Näherung proportional dem Quadrate ihrer Anzahl (a^2) wachsen. Jeder Zusammenstoß kann infolge Vereinigung eine Vergrößerung des Haufens zur Folge haben, unabhängig von der Größe, welche die zusammenstoßenden Haufen selbst besaßen; also unabhängig von x in m_x:

$$m_{x_1} + m_{x_2} = m_{x_1 + x_2}.$$

Die Anzahl der Molekelhaufen, welche für die Größe des osmotischen Drucks bestimmend ist, wird naturgemäß immer kleiner sein als die unter der Annahme des einfachen Molekulargewichts berechnete molare Konzentration c, und zwar kleiner um einen Wert, der proportional dem Quadrate von a ist. So ergibt sich:

$$a = c - f' a^2 \quad \text{oder} \quad c = a + f' a^2 \qquad (1)$$

Der Faktor f' schließt Verschiedenes in sich ein. Er ist nicht nur ein Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit der

Digitized by Google

Zusammenstöße, sondern es steckt darin auch die Wahrscheinlichkeit des Aneinanderhaftenbleibens und ferner die Lebensdauer des Molekelhaufens, d. h. die Zeit, die es dauert, bis der Haufen wieder in einfachere Gebilde zerfällt. Nun ist es natürlich sehr unwahrscheinlich, daß die durchschnittliche Lebensdauer aller dieser Haufen die gleiche ist; man muß vielmehr annehmen, daß die Größe des Haufens dafür von Bedeutung ist, da thermische Stöße usw. einen mit der Haufengröße sich ändernden Einfluß ausüben werden. Näherungsweise wird man sagen können: die Lebensdauer ist proportional der Haufengröße. Nun ist aber die durchschnittliche Haufengröße gleich dem Assoziationsfaktor n und dieser wiederum läßt sich durch den Ausdruck $\frac{c}{a}$ wiedergeben. f' ändert sich mithin proportional $\frac{c}{a}$ und wir kommen so, indem wir in Gleichung (1) $f' = f \cdot \frac{c}{a}$ setzen, zur Gleichung (2):

$$c = a + f \cdot a^2 \cdot \frac{c}{a} = a\,(1 + f \cdot c), \text{ bzw.} \qquad (2)$$

$$\frac{c}{a} = n = 1 + f \cdot c \qquad (2a)$$

d. h., *das kryoskopisch usw. ermittelte Molekulargewicht steht in linearer Abhängigkeit von der Konzentration.* Unsere Überlegung führt also zu einem Resultat, das mit dem Experiment genau übereinstimmt.

Wie es bei osmotischen Rechnungen üblich ist, sind in dieser Abhandlung alle Konzentrationen in Grammen, bzw. Molen gelöster Substanz je Gewichtseinheit (1 kg) Lösungsmittel eingesetzt. Rechnet man, einem Vorschlage von S. Arrhenius[1]) folgend, in Molen je Liter Lösung, so ist die Übereinstimmung zwischen theoretischer Ableitung (Gleichung 2) und experimentellem Befund gleich gut, Fig. 8 zeigt das an einigen Beispielen.[2])

---

[1]) Ph. Ch. 2, 493 (1888). Vgl. auch R. Abegg, Ph. Ch. 15, 248 (1894).

[2]) Allerdings sinkt dabei das Molekulargewicht in einigen Fällen, z. B, bei Chlorwasserstoff und Dioxan, unter den normalen Wert. Das deutet darauf hin, daß die Arrheniussche Betrachtungsweise der

Digitized by Google

Die in dieser Figur aufgetragenen Werte für n ergeben sich aus den in üblicher Weise berechneten, indem man statt der Molkonzentrationen pro 1000 g Lösungsmittel diejenigen pro 1000 ccm Lösung,

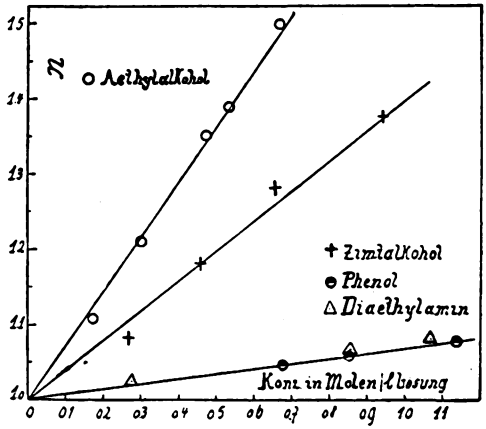


Fig. 8. Eigenassoziation in Nitrobenzol. Rechnung nach Arrhenius.

die natürlich experimentell bestimmt werden müssen, einsetzt und statt der üblichen van't Hoffschen Konstante den Wert nimmt, der sich daraus durch Division mit dem spezifischen Gewicht des Lösungsmittels ergibt.

Nun gibt es aber noch eine dritte Rechnungsart, die eigentlich von vornherein die wahrscheinlichste ist, nämlich die nach *Molenbrüchen*. Die bekannte Dampfdruckformel von Raoult $\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{N + n}$ stellt ja nicht eine unmittelbare Beziehung her zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel, sondern zwischen gelöstem Stoff und der *Gesamtmenge der Lösung*, die mit wachsender Konzentration natürlich ebenfalls zunimmt, und die übliche Raoult-van't Hoffsche Betrachtungsweise stellt nur eine Vereinfachung dar, mit welcher, das hat die Erfahrung gelehrt, in verdünnten Lösungen hinreichend befriedigende Ergebnisse erzielt werden. Wie aber kürzlich F. S. Brown und C. R. Bury[1]) gezeigt haben, findet man, wenn man nach der Molenbruchformel rechnet, für eine ganze Reihe von Substanzen (Benzil, Naphtalin, Anisol u. a. in Nitrobenzol) bis zu ziemlich hohen Konzentrationen hinauf noch normale Molekulargewichte, bei denen man sonst schon beträchtliche Assoziation

---

Raoult-van't Hoffschen Zählung unterlegen ist, wie sie ja auch bei direkter Messung des osmotischen Drucks sich der Erfahrung schlechter anschließt, vgl. A. Eucken, Lehrbuch der chem. Physik 1930, 330.

[1]) Soc. 125, 2219 (1924).

Digitized by Google

anzunehmen gezwungen ist. Die Betrachtungen von Brown und Bury sind ohne Zweifel richtig, aber trotzdem glauben wir nicht, daß ihre Betrachtungsart vor der üblichen den Vorzug verdient, und zwar aus folgenden Gründen: Erstens ist es immerhin nur eine beschränkte Zahl von Stoffen, die bei der Brown-Buryschen Berechnung normales Molekulargewicht behalten, nämlich diejenigen Stoffe, deren Assoziationskurve z. B. in Fig. 1 in der Nähe der Geraden für Zimtalkohol liegt oder in Fig. 4 in der Nähe der Geraden für Diäthyläther; alle Linien, die darüber liegen, behalten einen, wenn auch weniger steilen Anstieg. Zweitens sinkt bei der Molenbruchrechnung das Molekulargewicht bei einer ganzen Reihe von Stoffen mit wachsender Konzentration unter den normalen Wert. Das gilt in obiger Aufstellung besonders für Chlorwasserstoff in allen Lösungsmitteln, aber auch z. B. für Phenol und Anilin in Dioxan. Für dieses Resultat fehlt jede Erklärung.[1]) Endlich spricht auch eine theoretische Überlegung zugunsten der üblichen Rechnungsweise. Höchstwahrscheinlich tritt beim Lösen der meisten Stoffe *Solvatbildung* ein. Setzt man den denkbar einfachsten Fall, daß jede Molekel gelöster Substanz eine Molekel Lösungsmittel bindet, so wird die Zahl der Molekeln des reinen Lösungsmittels N um n vermindert und in der Raoultschen Gleichung muß man statt $\frac{n}{N+n}$ einsetzen: $\frac{n}{(N-n)+n}$, was wieder zu $\frac{n}{N}$ führt. Nun dürfte Chlorwasserstoff wohl in seinen Lösungen stets nur als Solvat vorliegen (weiteres darüber siehe unten), demnach wird in diesem Falle die Raoult-van't Hoffsche Formel die einzig zulässige sein und der Chlorwasserstoff also entsprechend Fig. 1, 7 und 11 bei allen Konzentrationen und in allen Lösungsmitteln normales Molekulargewicht haben. Dagegen wäre es wohl denkbar, daß Benzil, Anisol und ähnliche in Nitrobenzol sich ohne Solvatbildung lösten und daß dort die Molenbruchrechnung vorzuziehen wäre; aber dann ist es schwierig zu verstehen, warum z. B. Phenol und Anilin wieder in Dioxan so starke Assoziation mit dem Lösungsmittel aufweisen sollten. Am einfachsten ist es jedenfalls, in allen Fällen Solvatbildung anzunehmen und dementsprechend stets nach Raoult-van't Hoff zu rechnen.

Diesen Überlegungen entsprechend sind wir bei der Auswertung unserer Messungen vorgegangen und haben die übliche Berechnung der Molekulargewichte (Konzentration in Molen pro Kilogramm Lösungsmittel) beibehalten.

Wie zahlreiche Untersuchungen älterer Autoren, besonders von K. Auwers[2]), zeigen, ist der lineare Anstieg

[1]) Beim Chlorwasserstoff könnte man natürlich an einen Zerfall in Ionen denken; nach unsern Versuchen ist das aber ausgeschlossen, vgl. Anhang.

[2]) Vgl. besonders Ph. Ch. 12, 689 (1893).

Digitized by Google

der Assoziationskurve mit fortschreitender Konzentration nicht bei allen Stoffen zu beobachten, sondern gewisse Körperklassen wie organische Säuren, Oxime und einige andere verhalten sich typisch anders; bei ihnen wächst die Assoziation zunächst sehr stark, um dann schwächer zu werden (Beispiele sind Phenylessigsäure und Benzoesäure[1]) in Fig. 9).

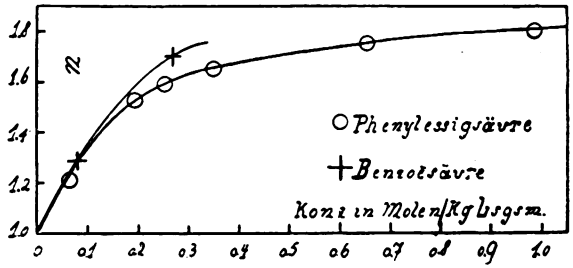


Fig. 9. Eigenassoziation in Nitrobenzol.

In diesen Fällen handelt es sich offensichtlich im wesentlichen um einen *Assoziationsvorgang ganz anderer Art*, nämlich um die *Bildung von Doppelmolekeln*, und die Assoziation folgt dementsprechend angenähert der aus dem Massenwirkungsgesetz abgeleiteten Gleichung:

$$K = \frac{\alpha}{c(1-\alpha)^2} \qquad (3)$$

(c = molare Konzentration, α = Assoziationsgrad.) Die Sache wird hier nur dadurch komplizierter, daß sich über diesen Vorgang ein zweiter überlagert, nämlich die normale Assoziation, die wie oben gezeigt, dem Gesetz $n = 1 + fc$ gehorcht, und diese Überlagerung macht es verständlich, daß die Assoziation nicht stehen bleibt, wenn der Wert $n = 2$ erreicht ist, sondern — sehr viel langsamer — weiter wächst.

Berücksichtigt man den geringen Genauigkeitsgrad kryoskopischer und ebullioskopischer Messungen, so stimmen die meisten Beobachtungen befriedigend mit dieser Erklärung überein; zu einem abweichenden Resultat sind neuerdings F. S. Brown und C. R. Bury[2]) gekommen,

[1]) Mit Benzoesäure Molekulargewichtsbestimmungen bei einer höheren als der größten angegebenen Konzentration auszuführen verbietet die zu geringe Löslichkeit.

[2]) Journ. Phys. Chem. 30, 701 (1926).

Digitized by Google

welche die Assoziation der Phenylessigsäure untersucht haben. Diese Autoren finden nämlich, daß die Assoziation der Phenylessigsäure in trockenem Nitrobenzol schon bei einer Konzentration von 0,4 Mol pro Liter bei dem Wert $n = 1{,}73$ fast völlig zum Stillstand kommt. Wir haben die Messungen wiederholt und können sie nicht bestätigen, wir finden vielmehr eine normale Zunahme der Assoziation; die Kreise in Fig. 9 sind das Ergebnis unserer Messungen.

Wir haben also bei Assoziationen in Lösungen zwei Fälle zu unterscheiden: a) Allgemeine Assoziation durch Bildung von Molekelhaufen; sie verläuft entsprechend der Gleichung 2. b) Spezielle Assoziation, d. h. Bildung von neuen einfachen Molekelarten (Doppel-, Tripelmolekeln); ihre Größe wird bestimmt durch die aus dem Massenwirkungsgesetz abgeleitete Gleichung 3. Sie tritt niemals allein auf, sondern wird immer überlagert von dem Assoziationsvorgang 1.

Mischassoziationen.

Es seien zuerst die Versuche beschrieben, die für uns das größte Interesse hatten, d. h. die Assoziationen zwischen *Chlorwasserstoff* und *Wasser*, *Alkoholen* und *Äther*. Als Lösungsmittel dienten Nitrobenzol und Dioxan. Die Versuche wurden zunächst in der Weise angestellt, daß gleiche Volumina zweier verschiedener Lösungen miteinander vermischt wurden, deren Konzentration so gewählt war, nicht daß die Lösungen isotonisch waren, sondern so, daß sie nach dem Zusammenmischen, d. h. nach dem Verdünnen auf das doppelte Volumen, isotonisch hätten sein sollen, wenn die beiden gelösten Stoffe nicht aufeinander einwirkten. Wenn also eine Mischassoziation nicht eintrat, dann hätte die vermischte Lösung die gleiche Gefrierpunktsdepression[1]) ergeben müssen, wie die angewandte Chlorwasserstofflösung. Tatsächlich aber blieben die gefundenen Depressionen weit unterhalb der so zu erwartenden, d. h. es trat in allen Fällen starke Verminderung der Molekelzahl ein. Fig. 10 zeigt das für *Wasser* und Chlorwasserstoff in Dioxan. Dabei ist als Maßstab auf der Abszisse die Konzentration des Wassers aufgetragen und die in jedem Einzelversuch angewandte,

[1]) Bzw. sogar eine etwas stärkere; vgl. später.

Digitized by Google

der betreffenden Wassermenge entsprechende (vgl. oben) Menge Chlorwasserstoff dazugeschrieben. Diese Art der Auftragung hat den Vorteil, daß sich dann die Assoziation des Wassers durch eine gerade Linie wiedergeben läßt, *die* Assoziation nämlich, die das Wasser erleiden würde, wenn

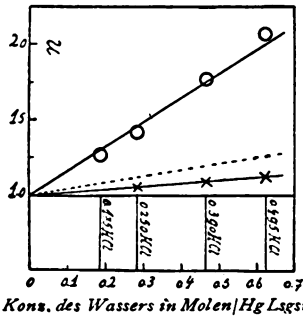


Fig. 10.
Mischassoziation des Wassers mit Chlorwasserstoff in Dioxan.

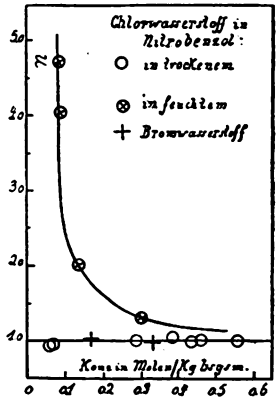


Fig. 11.

es für sich allein in gleicher Konzentration in dem Dioxan gelöst wäre. Es ist in der Figur die gestrichelte Linie. Das unter Berücksichtigung der Eigenassoziation des Wassers berechnete Molekulargewicht in der Mischung, d. h. das arithmetische Mittel zwischen dem Molekulargewicht des Chlorwasserstoffes und des Wassers bei dieser Konzentration wird durch die untere ausgezogene gerade Linie dargestellt. Wie man sieht, ist die Assoziation außerordentlich stark; während in einer 0,6-molaren Lösung von Wasser allein in Dioxan durchschnittlich etwa 1,25 Molekeln zu einem Haufen zusammentreten, sind in der Mischung mit Chlorwasserstoff der angegebenen Konzentration schon durchschnittlich über 2 Molekeln beider Stoffe miteinander vereinigt. Höhere Konzentrationen lassen sich nicht untersuchen, weil dann Entmischung eintritt. Die Assoziationskurve scheint wiederum eine gerade Linie zu sein.

Bei der Beurteilung der Genauigkeit der Messungen muß berücksichtigt werden, daß außerordentlich leicht geringe Mengen Chlorwasserstoff während der Ausführung der Messung verloren gehen und daß

Digitized by Google

bei der Stärke der Ausschläge schon recht geringe Verluste sehr merklich werden; man darf deshalb nicht allzu hohes Gewicht darauf legen, daß unsere Meßergebnisse sich der Geraden nicht ganz genau anpassen.

In Nitrobenzol haben wir Mischversuche mit Chlorwasserstoff und abgewogenen Mengen Wasser wegen der Schwerlöslichkeit des Wassers in Nitrobenzol unterlassen; wir haben uns darauf beschränkt, Lösungen von Chlorwasserstoff in feuchtem Nitrobenzol[1]) zu untersuchen. Bekanntlich sind E. Beckmann und G. Lockemann[2]) bei kryoskopischen Messungen von Chlorwasserstoff in Nitrobenzol zu überraschenden Ergebnissen gekommen; sie fanden in äußerst verdünnten Lösungen sehr starke (etwa fünffache) Assoziation, die mit wachsender Konzentration rasch etwa auf das anderthalbfache des normalen Wertes zurückgeht. Unsere Versuche (Fig. 11) zeigen, soweit sich aus dem Zentralblattreferat[3]) entnehmen läßt, in Übereinstimmung mit M. Hłasko und E. Michalski, daß die Resultate von Beckmann und Lockemann durch Verwendung von unreinem Nitrobenzol veranlaßt sind. Beckmann und Lockemann geben selbst an, daß ihr Nitrobenzol beim Einleiten von Chlorwasserstoff sich braun färbt, während reines Nitrobenzol sein Aussehen dabei gar nicht verändert. Außerdem war auch ihr „trockenes" Nitrobenzol zweifellos noch feucht, in wasserhaltigem Nitrobenzol aber muß Chlorwasserstoff deshalb scheinbar eine starke Assoziation zeigen, weil er mit dem Wasser zu Komplexen zusammentritt und so die gesamte im Nitrobenzol vorhandene Molekelzahl stark vermindert wird. Je mehr Chlorwasserstoff das feuchte Nitrobenzol enthält, desto ungünstiger wird das Verhältnis Wasser : Chlorwasserstoff, desto geringer wird also die Assoziation. Diese Überlegungen werden durch unsere Versuche in jeder Hinsicht bestätigt; das Verhalten von Chlorwasserstoff ist also auch in feuchtem Nitrobenzol durchaus normal.

Alkohole assoziieren sich weit schwächer als Wasser mit Chlorwasserstoff, aber immerhin auch noch ziemlich beträchtlich; das zeigt Fig. 12 für Dioxanlösungen.

Hier sind auf der Ordinate wieder die Assoziationsfaktoren n, auf der Abszisse die molaren Konzentrationen der untersuchten Alkohole aufgetragen; die zugehörigen, d. h. bei der betreffenden Verdünnung eine isotonische Lösung ergebenden Chlorwasserstoffmengen sind für jeden einzelnen gemessenen Punkt im folgenden angegeben, und zwar wie üblich in Molen pro Kilogramm Lösungsmittel: Für Äthylalkohol: 0,241, 0,310, 0,445, 0,557, 0,588; Allylalkohol: 0,358, 0,370, 0,601; primärer Pentenylalkohol: 0,329, 0,559; Äthyl-vinylcarbinol: 0,500, 0,600; Benzylalkohol: 0,360, 0,520, 0,630; Zimtalkohol: 0,405, 0,490, 0,640.

[1]) Als „feuchtes" Nitrobenzol verwandten wir ein Präparat, dessen Schmelzpunkt durch Wasserzusatz um 0,383° gesenkt war.

[2]) Ph. Ch. **60**, 385 (1907). [3]) C. **1927**, I. 2803.

Digitized by Google

Aceton: 0,313, 0,433, 0,629; Phenol: 0,360, 0,565. Die an der rechten Seite der Figur eingezeichneten schrägen Striche zeigen die Eigenassoziation der betreffenden Stoffe an. Wenn Mischassoziation nicht

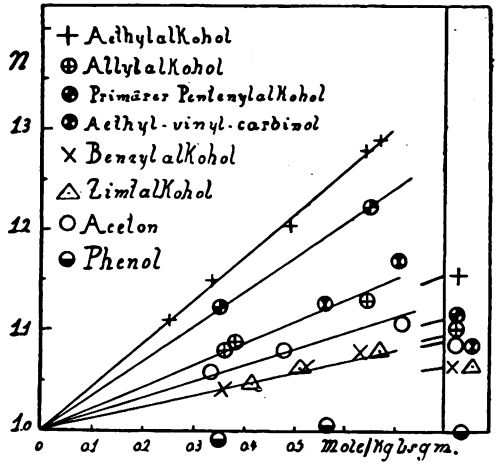


Fig. 12. Mischassoziation mit Chlorwasserstoff in Dioxan.

einträte, müßte sich als Wert für n nur die Hälfte des durch die Striche angegebenen Betrages (arithmetisches Mittel zwischen dem Molekulargewicht des Alkohols und des Chlorwasserstoffs) ergeben.

Bemerkenswert ist wieder der geradlinige Verlauf der Kurven. Diejenigen Stoffe, welche die größte Eigenassoziation besitzen, assoziieren sich auch am stärksten mit Chlorwasserstoff. Gesättigte aliphatische Alkohole geben die kräftigste Assoziation, geringer ist die Assoziation bei ungesättigten und aromatischen Alkoholen und Null beim Phenol. Interessant ist es, diese Reihe mit den Dissoziationskonstanten der entsprechenden *Amine* zu vergleichen; der Vergleich gestattet einen Rückschluß auf die Art, wie die Assoziation zustande kommt. Die Anlagerung einer Säure erfolgt bei den Aminen in der Weise, daß das Stickstoffatom seine Koordinationszahl um 1 erhöht. Es ist naheliegend, sich den Vorgang bei der Zusammenlagerung von Alkoholen mit Chlorwasserstoff ebenso vorzustellen, das Assoziat Alkohol–Chlorwasserstoff hätte dann die Konstitutionsformel: $C_2H_5OH_2]Cl$. Zur Gewißheit wird diese Vermutung, wenn man berücksichtigt,

Digitized by Google

daß die mit dem zentralen Sauerstoffatom verbundenen Reste die „Basizität" in ganz analoger Weise beeinflussen, wie es bei den Aminen gefunden ist. Das zeigt die folgende Tabelle, in welcher die Faktoren f in Gleichung 2 der verschiedenen Alkohole neben die Dissoziationskonstanten der Amine gestellt sind:

	f in			Dissoz.-Konstanten für $t = 25^0$
	Nitrobenzol	Dioxan		
C_2H_5OH	0,94	0,19	$C_2H_5NH_2$	$5{,}6\times10^{-4}$
$CH_2{=}CH{-}CH_2OH$	0,71	0,12	$CH_2{=}CH{-}CH_2{\cdot}NH_2$	$5{,}7\times10^{-5}$
$C_6H_5CH_2OH$	0,58	0,08	$C_6H_5CH_2NH_2$	$2{,}4\times10^{-5}$
C_6H_5OH	0,18	0,0	$C_6H_5NH_2$	$4{,}6\times10^{-10}$
H_2O	—	0,48	NH_3	$1{,}8\times10^{-5}$
$C_2H_5OC_2H_5$	0,17	0,15	$N(C_2H_5)_3$ [1]	$6{,}4\times10^{-4}$

Eine Abweichung besteht allerdings insofern, als das Wasser die stärkste Assoziation mit Chlorwasserstoff aufweist, während das Ammoniak eine schwächere Base ist als Methyl- oder Äthylamin. Dagegen ist die Parallele wieder in der Hinsicht vorhanden, als beim Übergang von Äthylalkohol zu Diäthyläther die Assoziation mit Chlorwasserstoff zurückgeht, ebenso wie die Basizität des Triäthylamins geringer ist als die des Diäthylamins. Es dürfte keine Frage sein, daß in allen diesen Ammonium- und Oxoniumverbindungen nicht nur die Bindungsart der organischen Reste an das Stickstoff- bzw. Sauerstoffatom, d. h. ihr Affinitätsverbrauch, für die „Basizität" maßgebend ist, sondern auch sterische Einflüsse sich in starkem Maße geltend machen.

In Nitrobenzol sind, wie die Eigenassoziationen, so auch die Mischassoziationen mit Chlorwasserstoff viel stärker als in Dioxan (Fig. 13).

Chlorwasserstoffkonzentrationen zu Fig. 13: Für Äthylalkohol: 0,055, 0,169, 0,212; Allylalkohol: 0,065, 0,080, 0,145, 0,180, 0,227, 0,243,

[1]) Für Diäthylamin ist $K_{25} = 1{,}26\cdot10^{-3}$.

Digitized by Google

0,255, 0,268; Benzylalkohol[1]): 0,102, 0,209, 0,248; Diäthyläther: 0,155, 0,213, 0,287; Dioxan: 0,144, 0,209, 0,248; Phenol: 0,195, 0,242, 0,274.

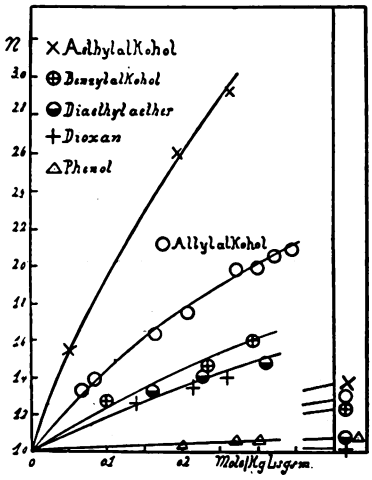


Fig. 13. Mischassoziation mit Chlorwasserstoff in Nitrobenzol.

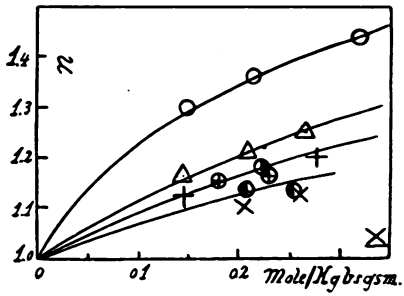


Fig. 14. Mischassoziation mit Chlorwasserstoff in Nitrobenzol.

○ Aceton ⊕ Benzophenon
◑ Benzoesäureäthylester
◐ Benzoesäurebenzylester
△ Essigsäureäthylester
\+ Benzoesäuremethylester
× Trichloressigsäureäthylester.

Was hier besonders auffällt ist, daß die Assoziationskurven keine geraden Linien mehr sind, sondern schwach nach der Abszisse hin gekrümmt verlaufen. Das ist indessen nicht anders zu erwarten, denn die Mischassoziation zwischen Chlorwasserstoff und Alkoholen usw. muß ja zunächst zu einer bevorzugten Bildung von Doppelmolekeln führen, die sich dann allerdings ihrerseits mehr oder minder stark weiter zusammenballen. Ist die Bildung der Doppelmolekeln der überwiegende Vorgang, so müssen die Assoziationskurven sich in ihrer Form der der Phenylessigsäure nähern (Fig. 9); das ist offenbar in Nitrobenzol der Fall. Herrscht dagegen die Aneinanderhäufung der Doppelmolekeln vor, so verlaufen die Kurven geradlinig oder nahezu geradlinig; so ist es augenscheinlich in Dioxan.

Hinsichtlich ihrer Neigung zur Assoziation mit Chlorwasserstoff ordnen sich die Alkohole in Nitrobenzol in der

[1]) Zimtalkohol und Chlorwasserstoff sind in Nitrobenzollösung nicht meßbar, weil sie zu rasch miteinander reagieren.

Digitized by Google

gleichen Reihenfolge wie in Dioxan. Äther und Dioxan assoziieren sich mit Chlorwasserstoff nur schwach; hervorzuheben ist noch, daß Dioxan trotz schwächerer Eigenassoziation sich wesentlich stärker als Phenol mit Chlorwasserstoff assoziiert.

Wir haben auch einige Versuche mit *Bromwasserstoff* in Nitrobenzol angestellt; Äthylalkohol und Allylalkohol assoziieren sich mit diesem Halogenwasserstoff etwa 1,7 bis 1,8mal stärker als mit Chlorwasserstoff.

Säureester[1]) geben mit Chlorwasserstoff schwächere Assoziation als die Alkohole; es ist dabei interessant, daß die Assoziationstendenz wie bei den Alkoholen durch die Gegenwart aromatischer Reste, einerlei ob im Säure- oder Alkoholteil des Esters, verringert wird (Fig. 14).

Chlorwasserstoffkonzentrationen zu Fig. 14: Für Aceton: 0,149, 0,210, 0,315; Benzophenon: 0,179, 0,225; Benzoesäureäthylester: 0,223; Benzoesäurebenzylester: 0,208, 0,260; Essigsäureäthylester: 0,150, 0,213, 0,263; Benzoesäuremethylester: 0,146, 0,273; Trichloressigsäureäthylester: 0,205, 0,251. Die rechts angebrachte Marke zeigt die Eigenassoziation des Trichloressigsäureäthylesters an. Die entsprechenden Linien für alle übrigen Stoffe verlaufen zwischen dieser Linie und der Abszisse.

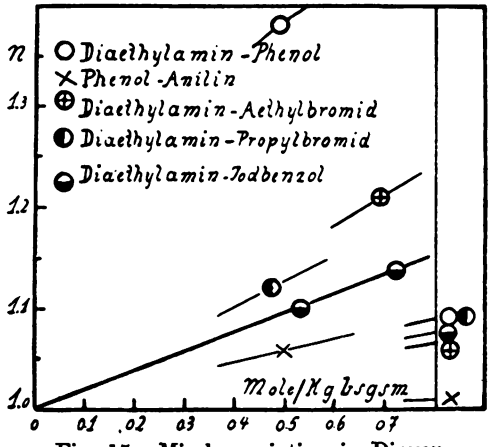


Fig. 15. Mischassoziation in Dioxan.

[1]) Assoziationen zwischen Estern und Säuren sind als Zwischenprodukte der Verseifung schon von J. Kendall u. J. E. Booge, Soc. 127, 1776 (1925), angenommen und für das System Essigester–Essigsäure in Benzol kryoskopisch nachgewiesen worden.

Digitized by Google

Von *Ketonen* zeigt Aceton in Nitrobenzol kräftige Assoziation mit Chlorwasserstoff, Benzophenon schwache (Fig. 14), in Dioxan ist sie für Aceton geringer (Fig. 12), für Benzophenon nicht mehr nachweisbar (daher in der Zeichnung weggelassen). Es macht sich also auch hier die assoziationsfeindliche Wirkung der aromatischen Reste geltend.

Die Figg. 15 und 16 geben das Resultat einer Reihe von Messungen an ganz anders gearteten Substanzen wieder. *Phenol* und *Amine* treten offenbar unter *Salzbildung*, d. h. wesentlich unter Bildung von Doppelmolekeln zusammen, daher der gekrümmte Verlauf der Kurven. Zwischen *Aminen* und *Alkylhalogeniden* ist die Assoziation nicht besonders stark, aber sicher nachweisbar[1]), allerdings nicht immer (vgl.

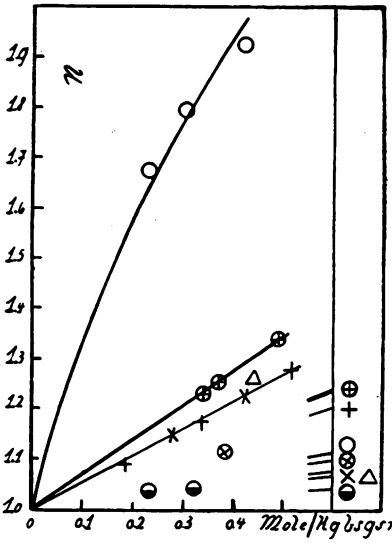


Fig. 16. Mischassoziation in Nitrobenzol.

⊙ Diäthylamin–Phenol ⊕ Diäthyläther–Zimtalkohol
△ Dioxan–Phenol × Anilin–Phenol + Dioxan–Zimtalkohol
⊗ Diäthylamin–Äthylenbromid ◒ Dioxan–Benzol.

[1]) Durch in gewissen Abständen wiederholte Bestimmungen des Gefrierpunkts wurde jedesmal festgestellt, daß die Messungen nicht durch Ammoniumsalzbildung gefälscht wurden. Nicht meßbar waren wegen zu großer Reaktionsgeschwindigkeit die Systeme: Diäthylamin

Digitized by Google

unten). In Nitrobenzol hat sich Assoziation auch noch zwischen vielen anderen, mehr oder weniger indifferenten Substanzen feststellen lassen (siehe die Figuren).

Zu Fig. 15: Die Konzentrationen des Diäthylamins und Phenols sind auf der Abszisse aufgetragen. Die Konzentrationen für die Komponenten sind für: Diäthylamin (zu Phenol): 0,549; Anilin (zu Phenol): 0,460; Äthylbromid: 0,578; Propylbromid: 0,473; Jodbenzol: 0,521, 0,691.

Zu Fig. 16: Auf der Abszisse sind die Konzentrationen des Diäthylamins, des Zimtalkohols, des Phenols und des Benzols aufgetragen. Die Konzentrationen für die zugehörigen Komponenten betragen für: Phenol: 0,225, 0,300, 0,423; Diäthyläther: 0,303, 0,373, 0,410; Dioxan (zu Phenol): 0,385; Anilin: 0,263, 0,398; Dioxan (zu Zimtalkohol): 0,168, 0,270, 0,368; Äthylenbromid: 0,391; Dioxan (zu Benzol): 0,225, 0,300. — Die Striche am rechten Rande stellen das arithmetische Mittel aus den Eigenassoziationen der das betreffende System bildenden Stoffe dar.

Eine *Gefrierpunktsänderung erfolgt nicht* beim Zusammenmischen isotonischer Lösungen von Äthylalkohol und Propylbromid und von Dioxan und Aceton in Nitrobenzol, ferner von Aceton und Nitrobenzol in Dioxan. Eine *geringfügige Erniedrigung des Gefrierpunkts, also das Gegenteil des sonst beobachteten Effektes*, ergaben Mischungen von Jodbenzol mit Anilin oder Diäthylamin in Nitrobenzol, weiterhin in Dioxan die Systeme: Nitrobenzol mit Anilin, mit Diäthylamin, mit Phenol, mit Benzol und mit Chlorwasserstoff, Anilin mit Propylbromid und mit Jodbenzol, Tripropylamin mit Propylbromid und mit Phenol, Propylbromid mit Äthylalkohol. Die Änderung des Gefrierpunktes beim Vermischen betrug in allen diesen Fällen nicht mehr als $0{,}3^0$, was einer Verminderung des Assoziationsfaktors n um höchstens 0,03 entspricht. Aber natürlich ist es sehr unwahrscheinlich, daß beim Zusammenmischen der Lösungen der zuletzt aufgezählten Stoffe wirklich eine Dissoziation[1]) eintritt, zumal sie sämtlich nur eine sehr geringe Eigenassoziation besitzen. Man geht wohl nicht fehl, wenn man sich dafür folgende

---

mit Äthylbromid, mit Propylbromid, mit Benzylchlorid und mit Äthylenbromid in Nitrobenzol, Diäthylamin mit Propylbromid und mit Äthylenbromid in Dioxan.

[1]) Daß jedenfalls keine Dissoziation unter Ionenbildung in Betracht kommt, wird im Anhang gezeigt.

Digitized by Google

Erklärung zurechtlegt: Der oben ermittelte Grad der Eigenassoziationen gilt natürlich streng genommen nur für die Lösung der Einzelsubstanzen im reinen Lösungsmittel, bei der Bestimmung der Mischassoziationen ist aber noch ein zweiter Stoff in dem Lösungsmittel gelöst. Da anzunehmen ist, daß der zweite Stoff auch mit dem Lösungsmittel ein Solvat bildet, so wird die Lösungsmittelmenge für die erste Substanz verringert, die Lösung also konzentrierter, die Depression mithin größer. Tatsächlich stimmen die unter dieser Annahme berechneten Effekte mit den gefundenen Abweichungen in den beobachteten Depressionen, den Ausschlägen nach der verkehrten Seite, sehr gut überein.

Wir legen Wert auf die Feststellung, daß die Neigung zur Bildung von Mischassoziaten nicht auf einzelne Körperklassen beschränkt ist, sondern offenbar eine sehr verbreitete Erscheinung darstellt; denn diese weite Verbreitung macht es wahrscheinlich, daß solche Mischassoziate einfacher oder komplizierterer Art in vielen Fällen bei chemischen Reaktionen als erste die Umsetzung einleitende Zwischenprodukte zu betrachten sind.

Bisher ist stillschweigend angenommen, daß bei den Mischassoziationen immer eine Molekel des einen Stoffes sich mit einer Molekel des anderen zusammenlagert. Diese Annahme ist jedoch nicht streng richtig und in manchen Fällen sogar ganz unzutreffend. Zur *Feststellung der Art der Assoziationsverbindung* haben wir Versuche lediglich mit den Assoziaten des Chlorwasserstoffes ausgeführt. Die verschiedenen Lösungen wurden nicht wie bisher, zu gleichen Teilen, sondern in wechselnden Verhältnissen miteinander vermischt. Bei irgendeinem Mischungsverhältnis mußte dann ein Maximum der Assoziation auftreten, woraus auf den *vorherrschenden*[1]) *Verbindungstypus* geschlossen werden konnte. Das Resultat ergibt sich aus den Figg. 17 und 18.

Bei den durch Fig. 17 dargestellten Versuchen kamen Nitrobenzollösungen folgender Konzentrationen (Mole pro Kilogramm Lösungsmittel) zur Vermischung: 1. Eine 0,319-mol. Chlorwasserstofflösung mit einer 0,451-mol. Äthylalkohollösung. 2. Eine 0,418-mol. HCl-Lösung mit einer

[1]) Nicht etwa auf den einzig und allein vorhandenen!

Digitized by Google

0,591-mol. Allylalkohollösung. 3. Eine 0,575-mol. HCl-Lösung mit einer 0,630-mol. Diäthylätherlösung. 4. Eine 0,438-mol. HCl-Lösung mit einer 0,460-mol. Dioxanlösung. 5. Eine 0,375-mol. HCl-Lösung mit einer gleichmolaren Dioxanlösung.

Konzentrationen des Wassers und Chlorwasserstoffs in Fig. 18: 1. 0,928-mol. HCl-Lösung, 1,590-mol. H_2O-Lösung.[1]) 2. 0,810-mol. HCl-Lösung, 1,264-mol. H_2O-Lösung. 3. 0,500-mol. HCl-Lösung, 0,680-mol. H_2O-Lösung. 4. 0,373-mol. HCl-Lösung, 0,435-mol. H_2O-Lösung.

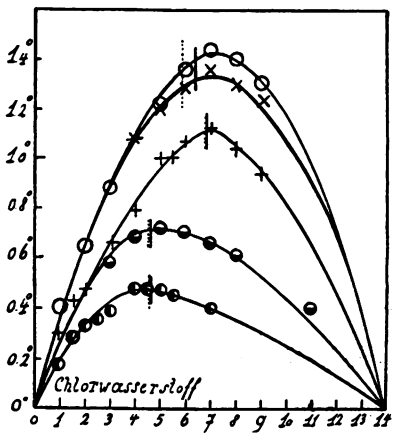


Fig. 17. Mischassoziation mit Chlorwasserstoff in Nitrobenzol.
O Äthylalkohol × Allylalkohol + Diäthyläther ◐◒ Dioxan.

Die punktierten, bzw. ausgezogenen Striche und Linien, welche die Kurven schneiden, geben bei den Alkoholen und beim Äther die Konzentrationen an, bei denen äquimolekulare bzw. isotonische Lösungen miteinander vermischt sind. Beim Dioxan ist an den betreffenden Stellen das Mischungsverhältnis 2 HCl : 1 Dioxan, beim Wasser 1 HCl : 2 Wasser. Bei diesen Figuren sind weiterhin, abweichend von allen übrigen, auf der Ordinate nicht die n-Werte, sondern die Veränderungen der Gefrierpunktsdepressionen aufgetragen. Die eingetragenen Punkte sind das Ergebnis einer ziemlich komplizierten Rechnung. Es wurden stets Lösungen miteinander vermischt, deren Konzentrationen so abgepaßt waren, daß sie vor dem Vermischen isotonisch waren. Die Mischung erfolgte, indem ganze oder halbe ccm der einen Lösung mit so viel ccm der andern vermischt wurden, daß das Gesamtvolumen stets 14 ccm betrug. Die Gefrierpunkte der Mischungen wurden bestimmt und weiterhin wurde berechnet, welche Depression die Chlorwasserstofflösung und

[1]) Beim 5. und 6. gemessenen Punkt dieser Kurve war bereits Entmischung zu beobachten.

Digitized by Google

die Alkohol- usw. -Lösung von der angewandten Konzentration *zusammen* hätten ergeben müssen, wenn keine Einwirkung aufeinander eingetreten wäre. Die Differenz zwischen der so berechneten und der tatsächlich gefundenen, stets viel kleineren Depression ist in den Figuren eingetragen; diese Differenz ist ein unmittelbares Maß des Umfanges der Mischassoziation.

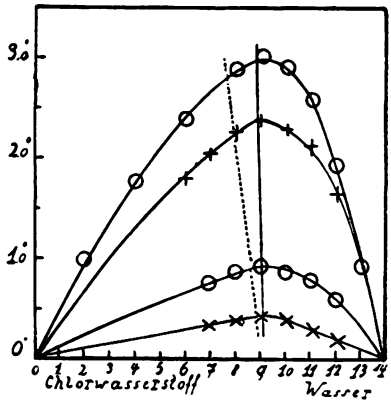


Fig. 18. Mischassoziation von Wasser und Chlorwasserstoff in Dioxan.

Man sieht, bei den *Alkoholen* tritt das Maximum der Assoziation ein, wenn isotonische Lösungen etwa im Verhältnis 1 : 1 miteinander vermischt sind, d. h. es entstehen stets einfache Alkoxoniumsalze. Es ist bemerkenswert, daß die Scheitelpunkte der Kurven nicht etwa an der Stelle liegen, wo äquivalente Mengen miteinander vermischt sind (punktierte Querstriche), sondern die stärkste Verminderung der Molekelzahl, d. h. die kräftigste Assoziation, liegt wesentlich näher an dem ausgezogenen Strich, der den Punkt angibt, an dem in der Lösung die Zahl der Molekeln Chlorwasserstoff, der sich ja gar nicht assoziiert, der Anzahl der Molekelhaufen des Alkohols usw. äquivalent ist. Die entstehende Verbindung entspricht also genau genommen nicht der Formel $(ROH) \cdot HCl$, sondern $(ROH)_n \cdot HCl$, wobei n die in dem ersten Abschnitt dieser Mitteilung angegebene Bedeutung besitzt.

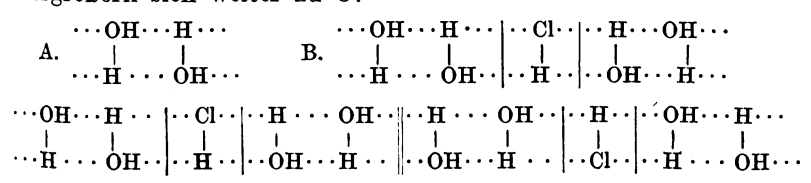
Für Diäthyläther gilt das gleiche wie für die Alkohole, nicht aber für Dioxan und für Wasser. In Mischungen von *Dioxan und Chlorwasserstoff* liegt hauptsächlich die Ver-

Digitized by Google

bindung vor: 1 Dioxan, 2 HCl. *Wasser und Chlorwasserstoff* dagegen vereinigen sich überwiegend zu $(H_2O)_n \cdot HCl \cdot (H_2O)_n$, d. h. also, an jede Molekel Chlorwasserstoff lagern sich zwei *Molekelhaufen* Wasser an. Wie die Figur erkennen läßt, gilt das für geringe und hohe Konzentrationen, und es zeigt sich gerade beim Wasser besonders deutlich, daß nicht die Zahl der Molekeln, sondern die der Molekelhaufen den Ausschlag gibt.

Die *Kräfte, welche die Assoziation veranlassen*, sind zweifellos elektrischer Natur.[1]) Dabei spielen die van der Waalsschen Kräfte eine verhältnismäßig untergeordnete Rolle, den Ausschlag geben die *permanenten Dipole*. Man ersieht das daraus, daß z. B. die Alkohole mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette immer weniger zur Assoziation neigen, obwohl die van der Waalsschen Kräfte mit steigender Zahl der Kohlenstoffatome natürlich ebenfalls wachsen. Man muß das wohl so verstehen, daß der Zusammenhalt in dem Assoziat ganz wesentlich durch das Dipolmoment der Carbinolgruppe, das sich in den verschiedenen Alkoholen nur wenig unterscheidet, bewirkt wird; durch die Verlängerung der Kohlenstoffkette aber wird den Kräften, die der Assoziation entgegenwirken, ein immer stärkerer Angriffspunkt geboten. Doch müssen auch noch andere Einflüsse für die Assoziation in Lösungen große Bedeutung besitzen; es wird darauf noch zurückzukommen sein.

Die *Bildung der Mischassoziate ist ein sehr komplizierter Vorgang*. Wenn wir z. B. das System Wasser–Chlorwasserstoff in einem beliebigen Lösungsmittel betrachten, so haben wir in der Lösung zunächst einmal *Molekelhaufen von Wasser* (A), an diese lagert sich Chlorwasserstoff an (B) und letztere vergrößern sich weiter zu C:



[1]) Man vergleiche J. Errera, Leipziger Vorträge 1929, S. 105.

Digitized by Google

Dabei vermehrt sich also mit steigender Konzentration sowohl die Zahl der Wassermolekeln, die durchschnittlich auf 1 Molekel Chlorwasserstoff kommen, als auch die Zahl der einfachen Komplexe Wasser–Chlorwasserstoff, die zum Gesamtkomplex C zusammentreten. Es ist bemerkenswert, daß auch die Größe dieser komplizierten Assoziate von der Art *C* wieder eine geradlinige Funktion der Konzentration zu sein scheint, wie aus Fig. 19 hervorgeht. Als Abscisse ist dort die Konzentration des Wassers aufgetragen, die eingezeichneten Punkte sind die Maxima der Kurven in Fig. 18. In diesem Falle, bei der überaus starken Assoziation, wäre es besonders interessant gewesen, noch konzentriertere Lösungen zu untersuchen, doch läßt sich gerade hier in höhere Konzentrationen hinein die Messung nicht fortführen, weil bei der höchsten angewandten Konzentration bereits Entmischung eintritt. Offenbar werden schon bei dieser Konzentration die Komplexe so groß, daß das Lösungsmittel sie nicht mehr in Lösung zu halten vermag.

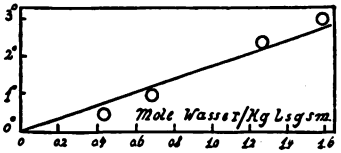


Fig. 19.
Maxima der Kurven in Fig. 18.

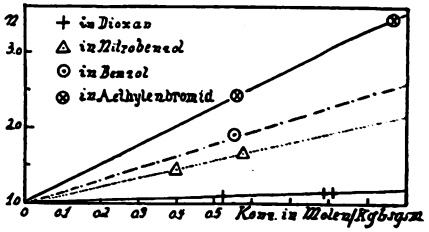


Fig. 20. Eigenassoziation des Äthylalkohols in verschiedenen Lösungsmitteln.

Unsere Versuche liefern auch einen Beitrag zur Frage der *Abhängigkeit der Assoziation von der Natur des Lösungsmittels.* In allen Fällen ist die Assoziation viel stärker in Nitrobenzol als in Dioxan. Nun hat das Nitrobenzol die Dielektrizitätskonstante 37, von Dioxan ist sie nicht bekannt, sie wird aber von der des Äthers nicht sehr verschieden sein und sich in der Nähe von 5 bewegen. Entgegen der Erwartung ist also die Neigung zur Bildung von Molekelhaufen in dem Lösungsmittel mit großer Dielektrizitätskonstante größer. Aber die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist eben nicht

Digitized by Google

der allein ausschlaggebende Faktor[1]); das zeigt deutlich die Fig. 20, in welchem die *Eigenassoziationen des Äthylalkohols in vier verschiedenen Lösungsmitteln* miteinander verglichen sind. Die Assoziation wächst in der Reihenfolge der Lösungsmittel: Dioxan (~ 5), Nitrobenzol (37), Benzol (2,3), Äthylenbromid (4,9), während die Dielektrizitätskonstanten (eingeklammerte Ziffern) in ganz anderer Weise aufeinanderfolgen. Wir kommen mit Abegg zu dem Schluß, daß eine sehr wesentliche Rolle für die Assoziation in Lösungen die Fähigkeit des Lösungsmittels spielt, mit dem gelösten Stoff mehr oder minder feste Assoziate (Solvate) zu liefern. Je inniger die Bindung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff ist, um so geringer ist die Eigenassoziation und erst recht die Mischassoziation der gelösten Stoffe. Das zeigt deutlich ein Vergleich von Dioxan und Nitrobenzol in ihrem Verhalten als Lösungsmittel und andererseits in ihrer Neigung zu Mischassoziationen, wenn sie selbst als gelöste Stoffe auftreten.

Ein inniger *Zusammenhang besteht zwischen Assoziation und Löslichkeit*, wie am Beispiel des Chlorwasserstoffes entwickelt werden soll. In Stoffen, mit denen Chlorwasserstoff sich nur schwach assoziiert, wie Nitrobenzol, Benzol, Äthylenbromid, ist auch seine Löslichkeit gering, dagegen löst er sich reichlich in Lösungsmitteln, mit denen er große Neigung zur Assoziation besitzt, wie Wasser, Alkohol, Äther und Dioxan. Es ist weiterhin bemerkenswert, daß Chlorwasserstoff sich bei den Temperaturen, bei denen unsere Messungen erfolgt sind, bei etwa + 5 bis + 10°, sich in Äthylalkohol und in Äther im Verhältnis 1 Mol Chlorwasserstoff zu etwas mehr als 1 Mol Äthylalkohol, bzw. Äther löst, in Wasser dagegen etwa wie 1 : 2,6.[2]) Das scheint zunächst unseren Messungen zu widersprechen, weil wir ja gerade für Wasser die weitaus größte Neigung zur Assoziation mit Chlorwasserstoff festgestellt haben, aber dabei ist zu beachten, daß auch

[1]) Vgl. W. E. S. Turner, Molecular Association 1915, 41.

[2]) Die Werte sind berechnet nach den Angaben von C. A. Lobry de Bruyn, Ph. Ch. 10, 782 (1892) für Alkohol, von J. Schuncke, Ph. Ch. 14, 337 (1894) für Äther und für Wasser nach den Tabellen von Landolt-Börnstein.

Digitized by Google

bei der Assoziation immer *zwei* Molekeln Wasser auf *eine* Molekel Chlorwasserstoff kommen, bei Alkohol und Äther dagegen nur *eine*. Daß in dem Molekularverhältnis der Wert 1 bei Alkohol und Äther nur wenig, beim Wasser der Wert 2 so wesentlich überschritten wird, hängt mit der verschiedenen Neigung dieser Stoffe zur Eigenassoziation zusammen.

Zum Schluß muß noch darauf hingewiesen werden, daß der *Assoziationsgrad in Lösungen* etwas anderes ist als der *Assoziationsgrad reiner Flüssigkeiten*; im Sinne der Betrachtungen hier ist jede reine Flüssigkeit ein Assoziat mit dem Assoziationsfaktor $n = \infty$, d. h. ein einziger „Molekelhaufen".

Herrn Prof. Dr. K. Fischbeck sind wir für mancherlei Ratschläge zu Dank verpflichtet.

Praktischer Teil.

Die Reinigung der Lösungsmittel.

1. Als Ausgangsmaterial für das zu den Bestimmungen verwendete *Dioxan* diente das technische Produkt, das je nach Qualität bei 5—7° schmolz. Dieses Produkt wurde mit Chlorcalcium und sodann, entsprechend den Angaben von L. Anschütz und W. Broeker[1]), sowie W. Herz und E. Lorentz[2]), über metallischem Natrium getrocknet und endlich unter Verwendung eines Spiralrohrfraktionieraufsatzes nach E. Jantzen[3]) destilliert. Der bei 730 mm zwischen 99,0—100,0° übergehende Anteil wurde besonders aufgefangen und nochmals fraktioniert. Bei den Untersuchungen gelangte stets die bei 730 mm zwischen 99,0 bis 99,2° übergegangene Fraktion zur Verwendung. Die Ausbeute an dieser Fraktion betrug 35—40 Proc. des Rohproduktes.

Das so erhaltene Dioxan zeigte folgende physikalischen Konstanten: Der Schmelzpunkt bewegte sich zwischen 11,40—11,42°. Durch weiter fortgesetzte Reinigung (Ausfrieren, mehrmalige fraktionierte Destillation) gelang es, den Schmelzpunkt noch um 0,1° zu heben; auf eine derart weitgehende Reinigung mußte jedoch in Hinsicht auf die geringe Ausbeute verzichtet werden. Im Laufe der Zeit ändert sich der Schmelzpunkt des Dioxans durch Wasseraufnahme aus der Luft nicht unwesentlich (bis zu 0,02° in 24 Stunden). Daher wurde das Dioxan in fast allen Fällen unmittelbar vor der Verwendung destilliert. Für die Dichte und die spezifische Leitfähigkeit wurden folgende Werte ermittelt: d_4^{20}: 1,0296, $\varkappa_{20}$: $0{,}29 \cdot 10^{-10}$ (siehe weiter unten).

---

[1]) B. 59, 2844 (1926). [2]) Ph. Ch. 140, 406 (1929).
[3]) Vgl. J. Meisenheimer u. J. Link, A. 479, 221 (1930).

Digitized by Google

2. Käufliches *Nitrobenzol* wurde mit Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum fraktioniert destilliert. Wie erhielten auf diese Weise ein Präparat, dessen Schmelzpunkt bei 5,72° lag. Da das reine Nitrobenzol außerordentlich hygroskopisch ist, mußte für jede Bestimmungsreihe ein frisch destilliertes Präparat verwendet werden. Eine Verhinderung von Wasseranziehung während der Ausführung der Versuche — etwa durch Einleiten von trockener Luft oder Zugabe von Phosphorpentoxyd — kam bei unsern Versuchen natürlich nicht in Frage. Da die Literaturangaben[1]) über den Schmelzpunkt des reinen Nitrobenzols zum Teil weit auseinandergehen, wurden auch mit Phosphorpentoxyd und metallischem Natrium getrocknete und im Vakuum sorgfältig destillierte Proben auf ihren Schmelzpunkt untersucht. Es konnten jedoch nur unwesentliche Abweichungen gegenüber dem oben angegebenen Wert festgestellt werden. Der Gefrierpunkt des so gewonnenen Nitrobenzols läßt sich mit einiger Sorgfalt während eines Tages leicht innerhalb eines Temperaturintervalls von 0,001 bis 0,007° konstant halten. Proben, deren Schmelzpunkte eine weitergehende Änderung erfahren hatten, kamen nie zur Verwendung. Für die Dichte und die spezifische Leitfähigkeit ergab sich: d_4^{20}: 1,2033, $\varkappa_{20}$: $0{,}33 \cdot 10^{-8}$ (siehe weiter unten).

3. Für die Molekulargewichtsbestimmungen in *Benzol* wurde das reinste, krystallisierte und thiophenfreie Präparat von E. Merck verwendet. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und erfolgter Destillation schmolz das Präparat bei 5,49°.[2]) Mit der Spiralkolonne destillierte oder mit Natrium getrocknete Präparate zeigten nahezu denselben Schmelzpunkt.

4. Die Bestimmungen in *Äthylenbromid* wurden mit einem reinen Kahlbaumschen Präparat ausgeführt, das mit Phosphorpentoxyd getrocknet und wiederholt im Vakuum fraktioniert destilliert worden war. Das Destillat schmolz bei 9,98°.[3]) Durch fortgesetzte fraktionierte Destillation mit nachfolgendem mehrmaligen Ausfrieren und erneute Destillation gelang es, ein Präparat zu gewinnen, dessen Schmelzpunkt (10,06°) noch um 0,05° höher lag, als der beste in der Literatur angegebene Wert. Schon nach kürzester Zeit erfolgte jedoch wieder ein langsames Abfallen des Schmelzpunktes.

---

[1]) H. M. Roberts u. Ch. R. Bury, Soc. **123**, 2037 (1923); W. H. Foote u. G. Leopold, Amer. Journ. Science, Silliman [5], **11**, 42 (1926); M. Rabinowitsch, Ph. Ch. **119**, 70 (1926); K. Brand u. K. W. Kranz, J. pr. **115**, 156 (1927).

[2]) Dieser Wert stimmt mit den Literaturangaben sehr gut überein; vgl. T. W. Richards, E. K. Carver u. W. C. Schumb, Am. Soc. **41**, 2019 (1919); H. W. Foote u. G. Leopold, Amer. Journ. Science Silliman [5], **11**, 42 (1926).

[3]) Auch hier gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten, vgl. J. Timmermans u. F. Martin, J. de Chimie physique **23**, 747 (1926).

Digitized by Google

Kryoskopische Konstanten.

Dem von uns verwendeten *Dioxan* dürfte auf Grund unserer zahlreichen Bestimmungen mit größter Wahrscheinlichkeit die Konstante $K = 4{,}75$ zukommen.[1])

Für *Nitrobenzol* haben wir die Konstante $K = 6{,}83$ angenommen. Dieser Wert steht in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem Wert, der sich mit der von G. Tammann[2]) bestimmten latenten Schmelzwärme von 22,6 cal. und der Erstarrungstemperatur mit Hilfe der bekannten Formel errechnen läßt.[3])

Bei der Berechnung der in Benzol ausgeführten Bestimmungen wurde als Konstante der von E. Paternó[4]) gefundene Wert 5,12 und bei den Messungen in Äthylenbromid der von E. Moles[5]) ermittelte Wert $K = 12{,}5$ benutzt; unsere Messungen gaben keinen Anlaß, an diesen Konstanten etwas zu ändern.

Die technische Ausführung der Molekulargewichtsbestimmungen.

erfolgte in bekannter Weise in einem geschlossenen Beckmannschen Apparat mit elektromagnetischem Rührer. Die Angaben des Beckmannschen Thermometers, das einen Skalenbereich von 6° umfaßte, wurden genügend oft mit einem in Zehntelgrade geteilten geeichten Normalthermometer verglichen. Alle untersuchten Substanzen wurden soweit es möglich war, in Meßkölbchen eingewogen und das Gewicht des Lösungsmittels nach dem Auffüllen zur Marke festgestellt. Die Konzentration der Halogenwasserstoffe wurde durch Titration ermittelt. Bei der Berechnung der Resultate wurden die oben angegebenen kryoskopischen Konstanten benutzt. Streng wurde darauf geachtet, daß die Temperatur der Kühlflüssigkeit der zu erwartenden Gefriertemperatur möglichst nahe lag. Auf eine genaue Ermittlung der Konvergenztemperatur oder

---

[1]) Dieser Wert stimmt mit der von K. Hess, B. **63**, 533 (1930) gefundenen Konstanten $K = 4{,}66$ leidlich überein. Die Abweichung von der von L. Anschütz u. W. Broeker, B. **59**, 2844 (1926) festgestellten und von W. Herz u. E. Lorentz, Ph. Ch. **140**, 406 (1929) bestätigten Konstanten $K = 4{,}95$ bzw. 5,00 kann nur auf den verschiedenen Reinheitsgrad des verwendeten Dioxans zurückzuführen sein.

[2]) Krystallisieren und Schmelzen **1903**, 228.

[3]) Die von E. Beckmann u. G. Lockemann, Ph. Ch. **60**, 385 (1907), für trockenes Nitrobenzol ermittelte Konstante $K = 8{,}46$ ist zweifellos unrichtig. In der neueren Literatur finden sich folgende Angaben für K: 6,87 [F. S. Brown u. Ch. R. Bury, J. Phys. Chem. **30**, 694 (1926)] und 6,64 [M. Hlasko u. E. Michalski, Roczniki Chemji **6**, 534 (1926)].

[4]) Gazz. chim. ital. **19**, 640 (1889).

[5]) Ph. Ch. **80**, 531 (1912).

Digitized by Google

die Anbringung einer diesbezüglichen Korrektur konnte verzichtet werden, da es sich um verhältnismäßig konzentrierte Lösungen handelte. Auch eine mehr oder weniger starke Unterkühlung wurde nicht berücksichtigt, dieselbe war nur in seltenen Fällen größer als 0,5°. Bisweilen gelang es, in solchen Fällen die Unterkühlung durch plötzliches, vorübergehend heftiges Rühren aufzuheben.

Auf die *Reinigung* der untersuchten Stoffe wurde möglichste Sorgfalt verwendet. Stets kamen die reinsten Handelspräparate zur Verwendung, in zahlreichen Fällen wurden dieselben durch nochmalige Destillation oder Krystallisation gereinigt. Die Trocknung des aus reiner konzentrierter Salzsäure durch Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure hergestellten Chlorwasserstoffs erfolgte durch drei mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschflaschen und einem dahintergeschalteten großen Chlorcalciumtrockenturm. Schwefelsäure und Chlorcalcium wurden häufig erneuert.

Anhang: Leitfähigkeitsmessungen in Nitrobenzol und in Dioxan.

Die nachfolgenden Messungen wurden mit dem Ziele unternommen, eine in den oben untersuchten Systemen etwa vorhandene elektrolytische Dissoziation, auf die manche Beobachtungen hinzudeuten schienen, nachzuweisen. Zwar ließen bereits vorliegende Untersuchungen den Schluß zu, daß die Dissoziation — z. B. für Chlorwasserstoff in Nitrobenzol[1]) — nur eine ganz minimale sei. Indes erschien sowohl eine Nachprüfung der vorliegenden Befunde als auch eine Ausdehnung der Messungen auf andere Lösungen angezeigt. Es wurden daher eine Reihe Einzelstoffe auf ihre spezifische Leitfähigkeit sowohl als auch auf ihre molare Leitfähigkeit in Nitrobenzol und Dioxan untersucht, und außerdem Messungen der molaren Leitfähigkeit zweier gemeinsam gelöster Stoffe in den genannten Lösungsmitteln angestellt (Meßmethode siehe weiter unten). Dabei beschränkten wir uns auf Konzentrationen, wie sie bei den kryoskopischen Bestimmungen angewandt worden waren. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle und in den Figg. 21 bis 27 wiedergegeben.

[1]) E. Beckmann u. G. Lockemann, Ph. Ch. 60, 385 (1907); M. Hlasko u. E. Michalski, Roczniki Chemji 6, 534 (1926); O. Sackur, B. 35, 1248 (1902).

Digitized by Google

Spezifische Leitfähigkeit bei 20°	
Nitrobenzol	$0{,}33 \cdot 10^{-8}$
Dioxan	$0{,}29 \cdot 10^{-10}$
Anilin	$0{,}45 \cdot 10^{-7}$
Jodbenzol	$0{,}69 \cdot 10^{-9}$
Wasser	$1{,}15 \cdot 10^{-6}$

Die Reinheit der untersuchten Medien läßt, wie aus einem Vergleich mit den Literaturwerten hervorgeht, nichts zu wünschen übrig.

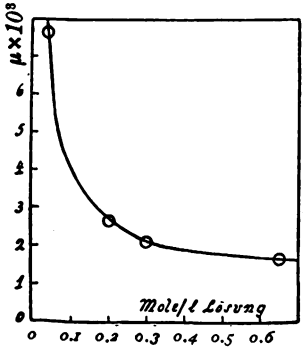


Fig. 21.
Molare Leitfähigkeit von Chlorwasserstoff in Nitrobenzol.

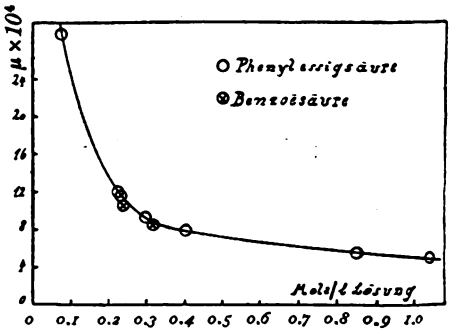


Fig. 22.
Molare Leitfähigkeit in Nitrobenzol

Aus den Figuren geht zweifelsfrei *das* hervor, worauf es uns ankam, daß nämlich eine merkliche Änderung der kryoskopischen Befunde infolge elektrolytischer Dissoziation in keinem untersuchten Falle in Frage kommt. Zwar lassen

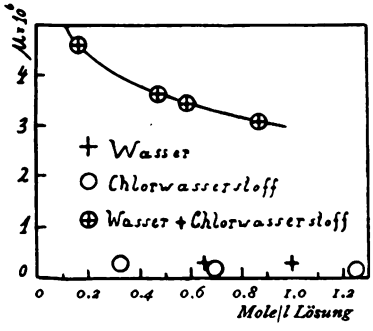


Fig. 23. Molare Leitfähigkeit in Dioxan.

Digitized by Google

die Messungen infolge ihrer Unvollständigkeit keine genaue Berechnung des Dissoziationsgrades zu, eine vorsichtige

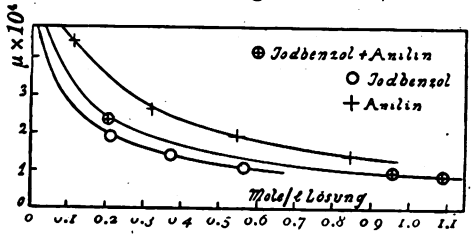


Fig. 24. Molare Leitfähigkeit in Nitrobenzol.

Schätzung führt jedoch zu dem Ergebnis, daß derselbe in keinem Falle einen größeren Betrag als $1 \cdot 10^{-3}$ erreichte.

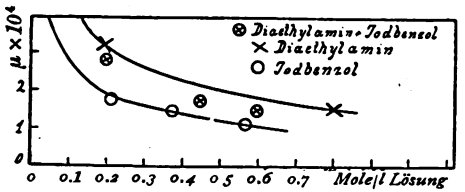


Fig. 25. Molare Leitfähigkeit in Nitrobenzol.

Fig. 23 zeigt, daß die molare Leitfähigkeit μ eines Chlorwasserstoff–Wassergemisches in Dioxan wesentlich höher ist,

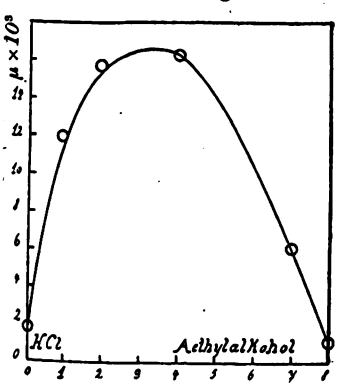


Fig. 26. Molare Leitfähigkeit eines Chlorwasserstoff-Äthylalkoholgemisches in Nitrobenzol in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis.

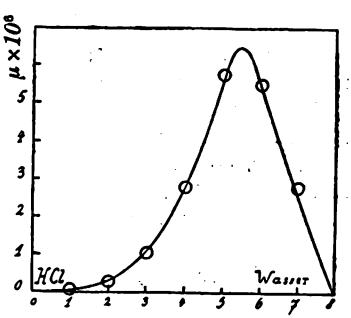


Fig. 27. Molare Leitfähigkeit eines Chlorwasserstoff-Wassergemisches in Dioxan in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis.

Digitized by Google

als nach den Leitfähigkeiten der Einzelstoffe erwartet werden konnte. Hier hat zweifellos das gebildete Assoziat die Rolle des Elektrolyten übernommen. In Systemen wie Anilin–Jodbenzol oder Diäthylamin–Jodbenzol dagegen bewegen sich die gefundenen molaren Leitfähigkeiten zwischen den Werten für die einzelnen Komponenten (Figg. 24 und 25). Dieser Befund beweist, daß die bei den kryoskopischen Messungen festgestellte schwache Verkleinerung der Assoziation nicht durch Ionenbildung zu erklären ist. Die Figg. 26 und 27 zeigen die Änderung der molaren Leitfähigkeit bei wechselndem Mischungsverhältnis. Es kamen ganze ccm isotonischer Lösungen zur Vermischung. Das Maximum der Leitfähigkeit liegt hier etwa bei demselben Verhältnis Chlorwasserstoff: Alkohol bzw. Chlorwasserstoff: Wasser, wie das Maximum der Assoziation bei den kryoskopischen Versuchen (vgl. die Figg. 17 und 18).

Meßmethode.

Da es sich darum handelte, noch möglichst kleine Werte zu messen, kam die übliche Kohlrauschsche Methode nicht in Frage. Der Widerstand wurde vielmehr direkt aus Spannung und Stromstärke ermittelt, wobei eine eventuelle elektrolytische Polarisationsspannung unberücksichtigt blieb. Die Apparatur glich im wesentlichen der von M. Rabinowitsch[1]) angegebenen, so daß eine Beschreibung hier unnötig erscheint. Die Ausführung der Messungen erfolgte bei 20°. Die Temperatur ließ sich über die Dauer der Messungen innerhalb 0,1° genau konstant halten.

Erläuterungen zu den Figuren:

Zu 23, 24 und 25: Bei diesen Versuchen wurden jeweils äquimolekulare Lösungen im Verhältnis 1 : 1 gemischt. — Zu 26: Konzentration der Nitrobenzol–Chlorwasserstofflösung: 0,470 Mole pro Liter, Konzentration der isotonischen Nitrobenzol–Alkohollösung: 0,800 Mole pro Liter. — Zu 27: Es kam eine 0,605-molare Dioxan–Chlorwasserstofflösung zur Vermischung mit einer isotonischen Dioxan–Wasserlösung (0,860 Mole pro Liter).

[1]) Ph. Ch. 119, 62 (1926).

Digitized by Google

Über Carbonyle und Nitrosyle. IV[1]);

von *Hans Reihlen*, *A. Gruhl*, *G. v. Heßling* und *O. Pfrengle*.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen.)

Mit 1 Figur im Text.

[Eingelaufen am 29. August 1930.]

Die Frage nach der Konstitution der Carbonyle und Nitrosyle ist in erster Linie die Frage nach der Herkunft des Kraftfelds, das die Kohlenoxyd- und Stickoxyd-Moleküle an das zentrale Metallatom bindet.

Die Überlegungen, die zur Lösung dieses Problems angestellt wurden, lassen sich grundsätzlich in zwei Gruppen teilen, je nachdem sie davon ausgehen, daß die CO-Gruppe in den Carbonylen genau so wie im freien Kohlenoxyd von nur 10 Elektronen umgeben sei, oder daß sie ein oder mehrere Elektronen über diese hinaus aufgenommen habe.

Im ersten Falle muß man mit Langmuir[2]) annehmen, daß jedes CO-Molekül 2 Elektronen in kovalenter Bindung an das Metallatom abgibt, dieses also negativ auflädt, was sonst nirgends beobachtet wird. Im zweiten Fall, den ich für allein möglich halte, fungiert das Metall als positiv geladenes Zentralatom und das CO-Molekül als Pseudo-halogenatom (nicht etwa -ion) und nimmt 1 Elektron vom Metallatom auf. Da ferner nichts dafür spricht, daß der Kohlenstoff in den Carbonylen dreiwertig sei, wie er nach beiden Auffassungen hier erscheint[3]) halte ich die Annahme von C-C bzw. N-N-Bindungen zwischen zwei oder drei CO- bzw. NO-Gruppen für notwendig. Von prinzipieller Bedeutung ist sie aber nicht.

Die Tatsache, daß sich ein Teil der CO- bzw. NO-Gruppen durch neutrale Moleküle wie Pyridin ersetzen läßt, ist nach beiden Auffassungen ohne weiteres verständlich, dagegen ver-

---

[1]) III. Abhandlung A. **472**, 268 (1929).

[2]) Science **52**, 65 (1921).

[3]) Sidgwick, Elektronic Theory of Valency. Oxford 1927. S. 216.

Digitized by Google

langt die zweite Auffassung, daß ein derartiger Abbau eines Eisencarbonyls bzw. -nitrosyls nur bis zu einem Dicarbonyl bzw. Dinitrosyl führen kann, weil sonst das Eisen ein- bzw. nullwertig wäre.

Für die Eisencarbonyle haben auch die systematischen Untersuchungen von Hieber meine Erwartungen voll bestätigt, dagegen ist in der Literatur ein Eisen-mono-nitrosyl-methylalkoholat, nämlich die Verbindung (I) beschrieben.[1])

(I) $Fe.NO(CH_3OH)_n$, wo n nahezu = 2.

Sie soll bei langandauernder Einwirkung von Stickoxyd auf eine methylalkoholische Lösung von Eisenpentacarbonyl entstehen. Indessen fiel schon Manchot und Gall auf, daß die Festigkeit, mit der der Methylalkohol in diesem Körper gebunden ist und die Art, wie er mit Säuren reagiert, nicht recht zu ihrer Formel paßt. Sie fanden nämlich, daß der Körper beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure seinen gesamten Stickstoff in Form von NO (75 Vol.-Proc.), N_2O (19 Proc.), und N_2 (6 Proc.)[2]) abgibt, und daß keine andern Gase, insbesondere kein Wasserstoff, dabei entstehen.

Meiner Meinung nach beweist dieses Ergebnis, daß die Formel irgendwie unrichtig sein muß, denn wenn weder nichtgasförmige Reduktionsprodukte des Stickstoffs, noch Wasserstoff, noch Methan entstehen, muß ein Körper von der angenommenen Formel seinen ganzen Stickstoff als N_2 nach Gleichung (1) abgeben.

$$2Fe(NO)(CH_3OH)_2 + 2H_2SO_4 = 2FeSO_4 + 2H_2O + 4CH_3OH + N_2 \quad (1)$$

Die Ermittlung der richtigen Formel war nicht einfach, denn der Körper ist so leicht autoxydabel, daß er, an die Luft gebracht, meist nach knapp $^1/_2$ Minute aufglüht.

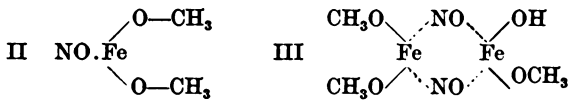
Von unserem Standpunkt gesehen, war die nächstliegende Annahme die, daß es sich hier um ein Eisencarbonyl handelt, in dem das als Neutralteil gebundene CO durch NO, das als Säurerest fungierende CO aber durch Methoxygruppen — nicht durch Methylalkoholmoleküle — ersetzt ist.

---

[1]) Manchot u. Gall, A. 470, 271 (1929).

[2]) Abgerundet und gemittelt aus 3 Versuchen.

Digitized by Google



Formel II unterscheidet sich von I analytisch nur im Wasserstoffgehalt und würde die Säurezersetzung vollständig richtig wiedergeben. Tatsächlich hat der Körper aber die Zusammensetzung $Fe_2(NO)_2(CH_3O)_3OH$ entsprechend der Strukturformel III.

Neben dieser Formel kam noch eine um ein Wasserstoffatom ärmere in Betracht, die mit unsern ersten Analysen besser in Übereinstimmung gestanden hätte.

Das etwas zu nieder gefundene Verhältnis H : C und der nicht unbeträchtlich zu hohe Stickstoffgehalt, den wir, ebenso wie die genannten Autoren, fanden, kommt aber offenbar durch eine Verunreinigung mit einem gemischten Eisen-nitrosyl-carbonyl zustande. Man erhält den Körper rein, wenn man das Rohprodukt nochmals mit Methylalkohol und Stickoxyd behandelt. Dabei wird die als Zwischenprodukt fungierende Verunreinigung in das Reaktionsprodukt übergeführt und die Nachbildung der ersteren vermieden.

Um die Zusammensetzung der Verbindung, unabhängig von der bei einem pyrophoren Körper immerhin schwierigen C–H-Bestimmung zu beweisen, bestimmten wir einerseits den Methoxylgehalt nach einer etwas abgeänderten Zeiselmethode und führten andererseits die Säurezersetzung unter besonders milden Bedingungen durch.

Das basische Methoxy-eisen-nitrosyl III muß im Idealfall nach Gleichung (2)

$$Fe_2(NO)_2(CH_3O)_3OH + 2H_2SO_4 = 2FeSO_4 + 2NO + 3CH_3OH + H_2O \qquad (2)$$

also unter Bildung von Ferrosalz und Stickoxyd zersetzt werden können, während die um ein Wasserstoffatom ärmere Verbindung zu gleichen Teilen Ferro- und Ferrisalz bilden müßte.

Natürlich wird beim Erwärmen das Stickoxyd stets einen Teil des zweiwertigen Eisens zu dreiwertigem Eisen oxydieren und dabei selbst reduziert werden.

Digitized by Google

Nahezu alles Eisen (90—95 Proc.) in Form von Eisen (II)-Salz erhält man jedoch, wenn man für sofortige und vollständige Entfernung des Stickoxyds in der Kälte Sorge trägt, wie dies auf S. 176 beschrieben ist. Die Bildung des Methoxynitrosyls selbst erfolgt im wesentlichen nach Gleichung (3).

$$2Fe(CO)_5 + 3CH_3OH + 6NO = (NO)_4Fe_2(OCH_3)_3OH + H_2O + N_2 + 10CO \quad (3)$$

Über den Verlauf der Reaktion im einzelnen gibt vor allem die Analyse der Reaktionsgase einigen Aufschluß. Sie konnten außer NO und CO noch CO_2, N_2, N_2O und H_2 enthalten. Die Genauigkeit der Analyse leidet darunter, daß das NO nur verhältnismäßig langsam mit dem Carbonyl reagiert, so daß, auch wenn man die Reaktion nur etwa zur Hälfte zu Ende führt, viel nichtumgesetztes NO mitgeschleppt wird.

Wasserstoff wird nicht in Freiheit gesetzt. Das war zu erwarten, denn der nascierende Wasserstoff muß das Stickoxyd reduzieren; N_2O konnten wir nicht nachweisen. CO_2 fand sich bis zu etwa 4 Proc., an Stickstoff fanden wir 4 bis 10 Proc. — jeweils bezogen auf das gleichwertig entwickelte Kohlenoxyd und zwar zu Beginn der Reaktion stets weniger als im weiteren Verlauf. Seine Menge blieb aber stets kleiner als sich aus dem Sauerstoffverbrauch für die Oxydation von Wasserstoff und Kohlenoxyd zu Wasser und Kohlendioxyd berechnet. Auch das ist durchaus verständlich, denn auch bei der Einwirkung von Mercaptan und Säuren auf Carbonyle wird meist mehr als die Hälfte des zu erwartenden Wasserstoffs zur Kohlenoxydreduktion verbraucht und deshalb nicht als Gas in Freiheit gesetzt.

Trotzdem wird mehr Stickoxyd verbraucht und Kohlenoxyd in Freiheit gesetzt, als dem gebildeten Eisen-methoxy-nitrosyl entspricht, wenn man die Reaktion abbricht, nachdem etwa die Hälfte des angewandten Carbonyls in unsere Verbindung umgewandelt ist.

Der Mehrverbrauch an Stickoxyd rührt einerseits daher, daß, wie weiter unten bei der entsprechenden Nickelverbindung gezeigt wird, offenbar zunächst ein Di-nitrosyl entsteht, dessen vollständiger Abbau zum Mononitrosyl erst während der Aufarbeitung im Vakuum stattfindet.

Andererseits wird noch Stickoxyd verbraucht und Kohlenoxyd in Freiheit gesetzt, weil bei der Nitrosierung das Eisenpentacarbonyl zu-

Digitized by Google

nächst in ein leuchtend rotes flüssiges Zwischen- und Nebenprodukt übergeführt wird. Es ist autoxydabel, unlöslich in Wasser und verdünnter Salzsäure, aber leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Zusammen mit dem nicht umgesetzten Eisenpentacarbonyl kann es aus der methylalkoholischen Lösung leicht durch verdünnte Salzsäure gefällt werden. Eine einwandfreie Trennung der beiden Stoffe gelang uns aber nicht, so daß die weitere Untersuchung dieses Stoffes zurückgestellt werden mußte. Bemerkt sei nur, daß auch an seiner Bildung der Methylalkohol irgendwie beteiligt sein muß, denn in Äther, Eisessig, Benzol und Nitrobenzol wird Eisenpentacarbonyl bei 20° auch bei stundenlanger Einwirkung von Stickoxyd nicht verändert. Bei 70° tritt in Eisessig lebhafte Reaktion ein, es entsteht aber lediglich ein stickstofffreies schwach basisches Eisen(III)-acetat.

$(Fe_3(CH_3COO)_6OH.OH_2)CH_3CO_2$

Ber.	Fe 24,8	C 28,4	H 4,1
Gef.	„ 24,9	„ 28,1	„ 4,4.

Von Interesse war für uns nur noch die Frage, ob das Stickoxyd in dieser Verbindung als Neutralteil oder Säurerest gebunden, mit andern Worten, ob das Eisen darin zwei- oder dreiwertig ist, eine Frage, über die Zersetzungsreaktionen selbstverständlich keinen Aufschluß geben können.[1])

Wohl legte die große Neigung zur Autoxydation die Vermutung sehr nahe, daß es sich um ein Derivat des zweiwertigen Eisens handelt, aber ein Beweis ist es nicht. Wir ließen deshalb unter den gleichen Bedingungen Stickoxyd auf eine methylalkoholische Lösung von *Nickeltetracarbonyl* einwirken, in der Erwartung, ein analoges Produkt zu erhalten. Das traf indessen nicht ganz zu. Zwar tritt sofort Reaktion ein, die farblose Lösung färbt sich in kurzer Zeit bei der Nitrosierung unter lebhafter Kohlenoxydentwicklung tiefblau, um erst nach einigen Stunden einen grünen Niederschlag von der Zusammensetzung $Ni(NO)(OCH_3)OH + HOCH_3$ auszuscheiden, der in organischen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Der Körper ist fraglos eine Nickel(II)-Verbindung und entspricht unserer Eisenverbindung, enthält aber noch ein Molekül Methylalkohol, das er leicht abgibt. Im Gegensatz zu dem Eisenkörper ist er nicht autoxydabel, neigt aber in noch höherem Maß zu Hydrolyse als dieser.

---

[1]) A. 457, 73 (1927).

Digitized by Google

Aus dem Befund der Gasanalyse ergibt sich, daß die Reaktion offenbar nach (4) verläuft.

$$2Ni(CO)_4 + 4CH_3OH + 6NO = 2(NO)_2Ni(OCH_3)_2 + 2H_2O + N_2 + 8CO. \quad (4)$$

Dieses hypothetische lösliche Dimethoxy-dinitrosyl gibt beim Evakuieren unter heftigstem, lang anhaltendem Schäumen die Hälfte seines NO ab, geht in das Mononitrosyl über und erleidet Hydrolyse, wobei es unlöslich wird (5).

$$(NO)_2Ni(OCH_3)_2 + H_2O = (NO)Ni.OCH_3.OH + CH_3OH + NO \quad (5)$$

Der Methylalkohol besetzt die durch den Weggang der NO frei gewordene Koordinationsstelle.

Läßt man nämlich das Filtrat von dem Körper einige Tage stehen, so scheidet sich schließlich alles Nickel in Form eines gleich aussehenden Produkts ab, dessen Zusammensetzung stark wechselt und das stets Ni-reicher und C-ärmer als das reine Produkt ist. Offenbar ist die zweite Fällung stark durch Nickelhydroxyd verunreinigt.

Wir hatten beobachtet, daß der Körper schneller und in reinerem Zustand erhalten wurde, wenn wir die Apparatur statt, wie das bei allen hier angeführten Versuchen geschehen ist, mit Stickstoff mittelst Kohlendioxyd luftfrei gemacht hatten. Offenbar handelt es sich um eine katalytische Säurewirkung, und wir fanden es vorteilhaft, dem Methylalkohol 1 Promille Schwefelsäure zuzusetzen.

Die Existenz des zweiwertigen Nickelkörpers läßt keinen Zweifel darüber, daß auch der Eisenkörper als ein Derivat des zweiwertigen Metalls aufzufassen ist.

Die Tatsache, daß diese Körper als gemischte Carbonyl-Nitrosyle betrachtet werden können, in denen CO-Gruppen durch (OCH_3)-Gruppen ersetzt sind, erscheint uns eine nicht unwesentliche Stütze unserer Anschauung, daß die als Säurereste gebundenen CO-Gruppen ebenfalls über Sauerstoff gebunden sind.

Wir versuchten nun, Eisenpentacarbonyl ohne Mithilfe von Stickoxyd zu methoxylieren, wobei uns unsere Erfahrungen bei der Substitution von Kohlenoxyd durch den Mercaptanrest zu Hilfe kamen.

Digitized by Google

Wir berichten über diese Versuche nur soweit, als sie im Zusammenhang mit unsern früheren Versuchen interessieren, weil Hieber[1]), ausgehend vom Eisentetracarbonyl, einen viel bequemeren Weg gefunden hat, um die Stammsubstanz dieser Körper, das Eisentricarbonyl-methylalkoholat (IV), darzustellen.

Wir hatten erwartet, daß der Methylalkohol im ultravioletten Licht ebenso mit dem Eisenpentacarbonyl reagieren würde, wie das Mercaptan, mit andern Worten, daß unter Wasserstoffentwicklung zwei Moleküle Kohlenoxyd durch eine Methoxygruppe ersetzt würden und gehofft, daß der entstehende Körper ähnliche Eigenschaften wie das Mercaptid, vor allem die gleiche völlige Indifferenz gegen Sauerstoff zeigen würde.

Ist doch die Luftbeständigkeit[2]) charakteristisch für für die Verbindungen mit scheinbar einwertigem Eisen, Kobalt und Nickel und ein wichtiges Argument dafür, daß die Metalle in diesen Verbindungen eben nur scheinbar einwertig, tatsächlich aber drei- bzw. bei Nickel zweiwertig sind.

Rein äußerlich betrachtet, verläuft auch tatsächlich die Reaktion von Eisenpentacarbonyl mit siedendem Methylalkohol im ultravioletten Licht ganz ähnlich wie mit Mercaptan.

Die Lösung färbt sich tiefrot, es wird Kohlenoxyd und — allerdings wenig — Wasserstoff entwickelt und die filtrierte Lösung scheidet beim Einengen in reichlicher Menge einen roten Körper aus, der aber nicht das erwartete Methoxyeisentricarbonyl ist, sondern das Methylalkoholat des Eisentricarbonyls (IV) darstellt. Es unterscheidet sich vom Mer-

IV $Fe(CO)_3HOCH_3$ V $[Fe(CO)_3SC_2H_5]_2$

capto-eisentricarbonyl (V) sehr charakteristisch dadurch, daß es erstens im Vakuum bei Temperaturen oberhalb 60° leicht die Hälfte seines Methylalkohols abgibt und außerdem sehr sauerstoffempfindlich ist.

Neben dem roten löslichen Methylalkoholat entsteht ein unlöslicher, fein krystalliner Körper, dessen Aussehen sehr an

[1]) Hieber u. Becker, B. 63, 1405 (1930).

[2]) Im festen Zustand und in wasserfreien Lösungsmitteln.

Digitized by Google

roten Phosphor erinnert. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel VI.

VI $[FeCO.OCH_3.OH]_n$ VII $[Fe_2CO(CH_3O)_2(OH)_2]_n$.

Er ist also eine echte Methoxyverbindung und gibt deshalb auch im Hochvakuum natürlich keinen Methylalkohol, wohl aber ziemlich leicht die Hälfte seines Kohlenoxyds ab, indem er in VII übergeht.[1])

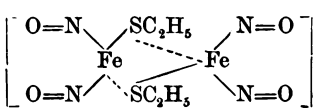
Seine Sauerstoffempfindlichkeit übertrifft die des Methylalkoholats noch ganz beträchtlich und die Autoxydation geht hier einen ganz andern Weg.

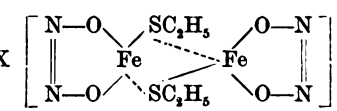
Das Methylalkoholat bildet an der Luft keinen Formaldehyd, die Methoxyverbindung dagegen augenblicklich.

Über die Wertigkeit des Eisens in diesen Verbindungen läßt sich folgendes sagen:

In den beiden letztgenannten basischen Methoxyverbindungen ist das Eisen offenbar zweiwertig, das Kohlenoxyd also als Neutralteil gebunden, denn nur so ist die große Neigung zur Autoxydation und die Leichtigkeit, mit der Kohlenoxyd abgespalten wird, zwanglos zu erklären.

In dem Methylalkoholat IV ist die Wertigkeit zweifellos um eins niedriger als in der Mercaptoverbindung (V). In dieser betrachte ich das Eisen als dreiwertig, weil sie in ihrem ganzen Verhalten vollkommen analog dem Eisenmercaptodinitrosyl ist, für das, wie ich früher eingehend gezeigt habe[2]), nur die Formeln VIII oder IX mit dreiwertigem Eisen in Betracht kommen.

VIII 

IX 

Ich ziehe Formel IX vor, weil Stickoxyd sich bekanntlich im monomolekularen Zustand nur mit negativen oder neutralen Gruppen verbindet und weil der Körper durchaus die Eigenschaften eines innern Komplexsalzes hat. Im Mercaptoeisen-tricarbonyl und Eisentricarbonyl-methylalkoholat be-

[1]) Daß es sich nicht etwa um ein durch etwas FeO verunreinigtes Eisen(II)-Methylat handelt, beweist die Methoxylbestimmung.

[2]) A. 457, 71 (1927); 465, 72 (1928).

Digitized by Google

trachte ich aus Analogiegründen die drei CO-Gruppen zu dem zweibasischen Pseudorest $(OC_3)\begin{matrix}—O—\\—O—\end{matrix}$ zusammengefaßt, das Eisen in dem Tricarbonylmethylalkoholat (VI) also als zweiwertig.

Die Frage, ob die als Neutralteile gebundenen CO- und NO-Gruppen über Sauerstoff oder Kohlenstoff bzw. Stickstoff gebunden sind, ist ganz unabhängig davon, wie die Bindung dieser Gruppen als Säurerest erfolgt. Hier hilft uns die Oktettheorie weiter. Da weder für das CO-Molekül noch für das CO-„Ion" (mit 11 Elektronen) eine Formulierung möglich ist, bei der das C-Atom zwei freie Elektronenpaare erhält, kommen für die CO-Brücken in den mehrkernigen Carbonylen nur die beiden Möglichkeiten X und XI, nicht

X Me : C=O : Me XI Me : $\overset{\overset{C}{\|}}{O}$: Me XII Me : $\overset{\overset{O}{\|}}{C}$: Me XIII Me : C⋮N : Me

aber XII in Betracht.[1]) Ich ziehe X wegen Analogie mit den mehrkernigen Cyaniden vor, für die selbstverständlich nur die Formulierung XIII möglich ist.

Die Frage, ob in den einkernigen Carbonylen wenigstens ein Teil der CO-Gruppen über C oder O an das Metall gebunden ist, konnte entschieden werden, wenn es gelang, im Eisenpentacarbonyl eine oder mehrere CO-Gruppen durch Olefinmoleküle zu ersetzen, ohne daß sich dadurch der Charakter der Verbindung so stark ändert wie bei der Substitution durch Methylalkohol.

Wir erhitzten zu diesem Zweck Eisenpentacarbonyl mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen im Verhältnis 1 : 2 im Bombenrohr. Wegen der Indifferenz dieses Carbonyls mußte bei ziemlich hohen Temperaturen, $< 140^0$ gearbeitet werden. Die dadurch bedingten hohen Drucke machten es unmöglich, mit den leichtesten Gliedern der Olefinreihe zu arbeiten, obwohl gerade beim Äthylen die Aussichten für eine Substitution besonders günstig gewesen wären.

---

[1]) Denkt man sich auch hier zwei oder drei CO-Moleküle zu C_2O_2- bzw. C_3O_3-Gruppen vereinigt, so kommt wohl nur Metall-Sauerstoffbindung in Frage.

Digitized by Google

Mit Cyklohexen und Isobutylen trat bei Temperaturen zwischen 100° und 140° innerhalb 24 Stunden keinerlei Reaktion ein. Styrol reagierte ebenfalls nicht mit dem Carbonyl, verhielt sich aber insofern merkwürdig, als die erwartete Verharzung, auch nach achtzehnstündigem Erhitzen auf 100° nur in geringem Maße eintrat, so daß etwa 60 Proc. des angewandten Kohlenwasserstoffs durch Abdestillieren im Wasserstrahl-Vakuum bei 33° wiedergewonnen werden konnte. Ein anderer Versuch, bei dem das Gemisch 30 Stunden auf 140° erhitzt worden war, ergab allerdings völlige Verharzung. Noch auffälliger tritt die Erscheinung der Polymerisationshemmung[1]) durch Eisenpentacarbonyl bei Butadien, Isopren und Dimethyl-butadien zutage.

Diese Kohlenwasserstoffe wirken außerdem substituierend auf das Eisenpentacarbonyl ein und liefern olefinsubstituierte Derivate des Eisentricarbonyls. Leicht in reinem Zustand zu gewinnen ist jedoch nur das *Eisentricarbonyl-butadien* (XIV).

XIV $Fe(CO)_3C_4H_6$.

Der Körper ist eine hellgelbe Flüssigkeit, die sich auch unter Licht- und Sauerstoffausschluß im Laufe einiger Tage zu zersetzen beginnt. Im Vakuum ist sie unzersetzt destillierbar, sie hat einen sehr unangenehmen Geruch, ist leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser und indifferent gegen verdünnte Salzsäure. Heiße konzentrierte Salzsäure greift langsam an; mit konzentrierter Schwefelsäure und besonders Salpetersäure reagiert der Körper natürlich sehr heftig. Die Gefrierpunktserniedrigung in Benzol ergibt scharf das einfache Molekulargewicht.

Isopren und 2,3-Dimethyl-butadien ergaben Körper von ähnlichen Eigenschaften, nur ist ihre Haltbarkeit noch geringer und ihr Geruch nicht so unangenehm, sondern mehr pfefferminzartig. Sie enthalten aber auf eine $Fe(CO)_3$-Gruppe ziemlich genau zwei Moleküle Kohlenwasserstoff.

Indessen handelt es sich hier, obwohl die Analysen leidlich auf das stöchiometrische Verhältnis stimmen, höchst

[1]) Ihr Ausmaß ist stark abhängig von der Menge des zugesetzten $Fe(CO)_5$.

Digitized by Google

wahrscheinlich um konstant siedende Gemische von 1 Mol Eisentricarbonyl-Isopren mit annähernd 1 Mol Isopren.

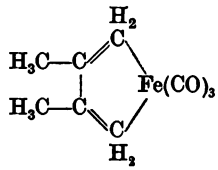
Es läßt sich das mit großer Wahrscheinlichkeit aus dem Verlauf der fraktionierten Destillation schließen, denn es geht vor der Hauptmenge des $Fe(CO)_3 + 2$ Isopren eine Fraktion über, die annähernd die Zusammensetzung $Fe(CO)_3 +$ 3 Isopren hat, sich aber durch wiederholte Destillation in Isopren und $Fe(CO)_3(C_5H_8)_2$ trennen läßt. Es gelang zwar nicht, diese Fraktion weiter zu trennen, doch ergibt die Gefrierpunktserniedrigung in Benzol viel zu hohe Werte, also einen Zerfall in das einfach substituierte Tricarbonyl und Isopren bzw. dessen niedere Polymerisationsprodukte.

Die Körper sind insofern interessant, als sie die ersten substiuierten Eisencarbonyle darstellen, die in ihrem Verhalten dem Eisenpentacarbonyl noch nahe stehen, und es scheint für die hier behandelten Fragen zunächst ziemlich gleichgültig, ob zwei CO-Gruppen durch ein Molekül $H_2C = C \cdot CH_3C \cdot CH_3 = CH_2$ oder durch zwei Moleküle $H_2C = C(CH_3)_2$ ersetzt werden. Aber das ist nicht richtig.

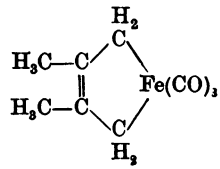
Das Nächstliegende scheint ja zu sagen, die große Ähnlichkeit kommt daher, daß die beiden substituierten CO-Gruppen als Neutralteile über Kohlenstoff gebunden waren und durch den ebenfalls als Neutralteil über Kohlenstoff gebundenen Kohlenwasserstoff ersetzt wurden (XV).

Da sich aber ein Molekül Dimethyl-butadien nicht durch zwei Moleküle Isobutylen ersetzen läßt, ist es auch denkbar, daß der Ringschluß das Wesentliche ist, und das würde wieder bedeuten, daß die beiden fraglichen CO-Gruppen mit dem Eisen ebenfalls in einer Ringbindung standen.

XV



XVI



Selbst die Bindung des Kohlenwasserstoffs durch Hauptvalenzen (XVI) ist — besonders im Hinblick auf die chromorganischen Verbindungen — nicht ausgeschlossen.

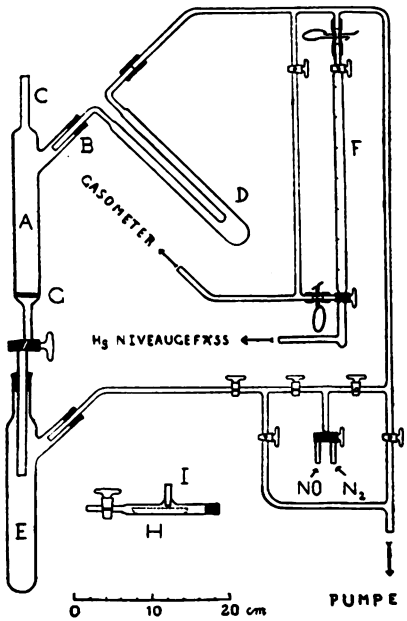
Digitized by Google

Auf alle Fälle sichergestellt aber erscheint das Resultat, daß im Eisenpentacarbonyl zwei CO-Gruppen über C an Fe gebunden sind.

Versuche.

Die meisten der hier beschriebenen Körper sind hochgradig empfindlich gegen Sauerstoff und Wasser, so daß man sie in reinem Zustand nur in geschlossenen Apparaturen herstellen kann.

Die Nitrosierungsapparatur zeigt nachstehende Figur.



Das Reaktionsgefäß *A* ist durch eine Filterplatte *G* aus gefrittetem Jenaer Glas abgeschlossen. Sie hat zwei Funktionen; einmal dient sie dazu, das aus *E* eintretende Stickoxyd fein zu verteilen und so die Reaktionsgeschwindigkeit bedeutend zu steigern, und außerdem dient sie als einfaches Filter zur Trennung der löslichen und unlöslichen Reaktionsprodukte.

Die sechs Hähne des Verteilersystems erlauben es, N_2 oder NO in beiden Richtungen durch den Apparat zu schicken und abzupumpen.

F ist eine Gasbürette mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit. Sie ist so geschaltet, daß die Abgase sie durchströmen können, ehe sie in den Sammelgasometer gelangen. Dadurch werden Änderungen der

Digitized by Google

Strömungsgeschwindigkeit bei der Entnahme von Gasproben vermieden. *D* ist eine Vorlage nach A. Stock, sie wird während des Versuchs auf -60^0 gekühlt und hält Methylalkohol und Carbonyl, die natürlich von den Abgasen mitgeführt werden, zurück.

Etwa alle 20 Minuten wird das Kondensat durch einfaches Drehen der Vorlage um 180^0 in das Reaktionsgefäß zurückgegeben.

Zur Inbetriebnahme wird durch *C* ein Tropftrichter eingeführt, die ganze Apparatur evakuiert, mit NO gefüllt und das NO analysiert, weil es stets etwas (< 0,6 Proc.) Stickstoff enthält.

Nun läßt man, während NO den Apparat von unten nach oben durchströmt, die Lösung des Carbonyls in Methylalkohol usw. durch den Tropftrichter zufließen.

Bei Versuchen oberhalb Zimmertemperatur wurde der Tropftrichter durch ein Thermometer ersetzt, *A* elektrisch beheizt, und zwischen *B* und *D* ein mit Eiswasser gespeister Rückflußkühler eingebaut.

Nach Beendigung der Nitrosierung wurde die Richtung des Gasstromes umgekehrt, *E* evakuiert und so der Inhalt von *A* filtriert und mit Hilfe des Tropftrichters durch eiskalten Methylalkohol gewaschen. Zur Trocknung des Niederschlags auf *G* wird *E* im Stickstoffstrom gegen ein leeres Gefäß gleicher Größe ausgetauscht und N_2 unter vermindertem Druck durchgeleitet. Schließlich wird *E* abgenommen, eine Schlenksche Birne an die freigewordene Stickstoffleitung und an Stelle des Tropftrichters bei *C* angeschlossen. Der trockne Niederschlag läßt sich dann leicht in die Schlenksche Birne schütteln.

Der Stickstoff wurde einer Bombe entnommen und in üblicher Weise über glühendem Kupfer vom Sauerstoff befreit.

Das Stickoxyd wurde durch Eintropfen von konz. Schwefelsäure in eine konz. Natriumnitritlösung in der von H. Wieland[1]) angegebenen Apparatur hergestellt, nur war der Tropftrichter mit der Schwefelsäure nicht offen, sondern mit der Stickoxydleitung verbunden, um die Apparatur auch mit beträchtlichem Überdruck (bis zu $^1/_6$ Atm.) arbeiten lassen zu können, und zwei Gasometer parallel geschaltet, um ein störungsfreies und ununterbrochenes Arbeiten zu gewährleisten. Das Gas wurde durch drei Waschflaschen mit konz. Kalilauge gewaschen und durch ein System von Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd — Röhren je 30.500 mm — sowie durch einen Trockenturm mit Phosphorpentoxyd getrocknet. Ein solcher Trockenturm stellt gewissermaßen ein Reservoir von getrocknetem Gas dar und wirkt als Puffer, wenn aus irgendwelchem Grunde die Strömungsgeschwindigkeit zu groß wird.

Diese wurde auf etwa 15 ccm pro Minute gehalten; wir halten uns deshalb für berechtigt zu behaupten, daß kein Wasser mit dem Gas angeschleppt worden sein kann. Selbstverständlich wurde das Reaktionsgefäß vor Licht geschützt, um die Bildung von $Fe_2(CO)_9$ zu vermeiden.

---

[1]) B. 61, 2384 (1928). Diese NO-Darstellung hat vor der üblichen aus Nitrit und Ferrosulfat den Vorzug größerer Gleichmäßigkeit.

Digitized by Google

Zur Elementaranalyse wurde die Substanz unter Stickstoff mittelst des Schweinchens *H* durch den Stutzen *J* in ein Platinschiffchen eingewogen.

Für die Kohlenwasserstoffbestimmung gingen wir so vor, daß wir zunächst die den Absorptionsapparaten zugekehrte Hälfte des Verbrennungsrohres zum Glühen erhitzten und dann erst das Schiffchen mit der Substanz und die abschließende Kupferspirale in das Rohr brachten, wobei es sich nicht als notwendig erwies, auch diese, bei geschicktem Arbeiten drei Sekunden dauernde Operation im Stickstoffstrom vorzunehmen. Einige Sorge machte uns die Stickstoffbestimmung nach Dumas, weil man natürlich diese sauerstoffgierigen Körper nicht mit Kupferoxyd mischen kann, ohne daß schon bei Zimmertemperatur Reaktion eintritt. Ohne Kupferoxyd schien uns aber eine vollständige Stickstoffabspaltung nicht gewährleistet. Wir machten deshalb eine Reihe von Verbrennungen in der Weise, daß wir die Mischung mit dem Kupferoxyd bei — 80° vornahmen und den Teil des Verbrennungsrohres, der die Substanz enthielt, in festes Kohlendioxyd packten, bis der andere Teil des Rohres zum Glühen erhitzt war.

Andererseits verbrannten wir dieselben Substanzmengen im Platinschiffchen ohne Kupferoxyd, indem wir dieses im Kohlensäuregegenstrom aus dem Schweinchen in das Verbrennungsrohr einführten. Die Resultate stimmten vollkommen überein.

Erhebliche Schwierigkeiten machte zunächst die Methoxylbestimmung nach Zeisel. Obwohl wir einen Apparat verwandten, bei dem das methyljodidhaltige Gas bei 140° durch eine 10 cm hohe Schicht von konz. Jodwasserstoffsäure geleitet wurde, fielen die Resultate viel zu niedrig aus, offenbar weil die Substanz von der Säure fast augenblicklich zersetzt wurde. Wir erhielten aber völlig befriedigende Werte, als wir das Reaktionsgefäß und die Jodwasserstoffsäure mit Aceton-Kohlensäure auf — 80° kühlten und sich dann langsam erwärmen ließen.

Durch Kontrollversuche mit $Fe_2(CO)_9$ wurde festgestellt, daß auch unter diesen Bedingungen kein Kohlenoxyd zu CH_3J reduziert wird.

Alle Eisenbestimmungen wurden durch Aufschluß der Substanz im Bombenrohr mit konz. Salpetersäure kontrolliert.

Dieses etwas umständliche Verfahren ist notwendig, weil viele substituierte Carbonyle beim Zersetzen mit Säuren, auch Salpetersäure, flüchtiges $Fe(CO)_5$ bilden, so daß man zu wenig Eisen findet.

Trimethoxy-hydroxo-dinitrosyl-di-Eisen (II).

Durch eine Lösung von 10 ccm (14,7 g) Eisenpentacarbonyl in 50 ccm (40 g) Methanol (Merck pro analysi) wurden bei 20—25° 7—9 Liter NO in ebensoviel Stunden geleitet. Man erhält so 4—5 g Rohprodukt in rotbraunen Mikrokrystallen, entsprechend 40—50 Proc. Ausbeute bezogen auf Eisen.

Digitized by Google

Zwei unter möglichst gleichen Bedingungen durchgeführte Versuche, bei denen 6,5 Liter NO verwandt worden waren, und die 4,0 bzw. 3,5 g Ausbeute ergeben hatten, ergaben folgende Gasbilanz[1]): NO verbraucht 2500 ccm; geliefert 4170 ± 100 ccm CO, 160 ± 20 ccm CO_2, 200 ± 40 ccm N_2. Beim Stickstoffwert ist zu berücksichtigen, daß es sich um eine Restbestimmung einer an sich kleinen Menge handelt (4 Proc.), die naturgemäß mit einem beträchtlichen Fehler nach unten behaftet ist. NO-Verbrauch und CO(+ CO_2)-Bildung betragen etwa 130 Proc. der nach Gleichung (3), S. 164 zu erwartenden Menge. Die Nebenreaktionen spielen somit eine beträchtliche Rolle.

Für das Gelingen des Präparates ist peinlichster H_2O- und O_2-Ausschluß notwendig. Setzt man beispielsweise dem absoluten Methylalkohol 2 Proc. Wasser zu, so erhält man statt des krystallisierten Produkts eine wesentlich stickstoffärmere Masse, die durch jedes Filter läuft. Ja, es genügt schon, das Stickoxyd durch einen 2 ccm Wasser enthaltenden Tropfenzähler zu schicken, um die Reinheit des Präparates beträchtlich herabzusetzen.

Wir betrachten den Körper erst dann als trocken, wenn er im Vakuum kein Gas mehr entwickelte. Dies ist infolge der sehr feinpulverigen Beschaffenheit der Substanz an der Bildung von Staubwolken beim Klopfen an die Gefäßwand leicht zu erkennen.

Man findet Fe 38—40 Proc., C 13—14 Proc., H 3—3,5 Proc., N 10,5—11,5 Proc. Gegenüber dem reinen Körper ist das zuviel Kohlenstoff und Stickstoff und etwas zu wenig Wasserstoff. H : C wurde im Mittel aus sieben Analysen zu 3,1 statt 3,3 gefunden. Da Analysenfehler sich beim Wasserstoff stets in dem Sinn auswirken, daß man zu viel findet, zwang dieser Befund zu der Annahme, daß ein Teil des Kohlenstoffs noch als CO vorliegt. Da ferner der Stickstoffgehalt beträchtlich zu hoch (11 statt 10 Proc.) gefunden wurde, vermuteten wir als Verunreinigung ein Eisen-nitrosylcarbonyl.

Wir behandelten deshalb das Rohprodukt nach dem Abfiltrieren nochmals mit Methylalkohol und nitrosierten es nochmals etwa 2 Stunden lang. So erhält man den Körper *analysenrein*. Ein gutes Kriterium für die Reinheit ist seine Haltbarkeit.

Im rohen Zustand, besonders wenn der Sauerstoffausschluß bei der Darstellung und Umfüllung nicht ganz gelungen war, zersetzt sich der Körper auch unter Stickstoff schon im Verlauf von 12 Stunden merklich, was sich an

[1]) Umgerechnet auf 4,0 g Ausbeute und Normalbedingungen.

Digitized by Google

einem oft beträchtlichen Überdruck in dem Aufbewahrungsgefäß zu erkennen gibt, während der reine Körper erst nach einigen Tagen Zersetzungserscheinungen zeigt.

0,2079 g, 0,8138 g Subst.: 0,0990 g, 0,3992 g CO_2, 0,0640 g, 0,2586 g H_2O, 0,1182 g, 0,4658 g Fe_2O_3.[1]) — 0,3031 g Subst.: 26,4 ccm N_2 (19°, 744 mm). — 0,2315 g, 0,1108 g Subst.: 0,5737 g 0,2761 g Ag.J.

$Fe_2(NO)_2(CH_3O)_3OH$ (281,8)

Ber.	Fe 39,64	C 12,77	H 3,58	N 9,94	CH_3O 33,03
Gef.	„ 39,8	„ 13,0	„ 3,44	„ 10,0	„ 32,7
	„ 40,03	„ 13,4	„ 3,56	„	„ 32,9.

Das Stickoxyd ist ziemlich fest gebunden. An der Hochvakuumpumpe sinkt der Stickstoffgehalt nach 2 Stunden auf 9—9,5 Proc., nach 12—15 Stunden auf 7,5—8,5 Proc.

Die Zersetzung der Substanz mit verdünnter Schwefelsäure führte unter den nachstehenden Bedingungen zu nahezu reinem Eisen(II)-Salz.

Die Zersetzung einer kleinen Substanzmenge wurde in einem evakuierten 3 Literkolben vorgenommen, der durch einen Hahn mit einer guten Ölpumpe verbunden war. Bei geschlossenem Hahn wird die Säure durch einen Tropftrichter eingesaugt; natürlich verspritzen dabei Substanz und Säure im ganzen Kolben. Nach einigen Sekunden ist die Hauptreaktion vorüber und die Verbindung zur Pumpe kann ohne Gefahr für Substanzverlust geöffnet werden. Man pumpt etwa 10 Minuten und sorgt durch Eintauchen des Kolbens in ein Wasserbad von Zimmertemperatur dafür, daß die Lösung nicht einfriert, sondern im Kochen bleibt. Dadurch wird außer dem Gas auch aller Methylalkohol weggekocht, und das Eisen(II)- bzw. Eisen(III)-Salz kann im Kolben selbst durch Titration bestimmt werden.

0,3088 g Subst.: 21,50 ccm $^n/_{10}$-$KMnO_4$ entsprechend 38,9 Proc. Fe(II). — 0,3155 g Subst.: 2,40 ccm $^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$ entsprechend 4,2 Proc. Fe(III).

Zersetzt man dagegen die Substanz bei Zimmertemperatur unter Kohlensäure und erhitzt dann langsam zum Sieden, so erhält man je etwa die Hälfte des Eisens in zwei- und dreiwertiger Form:

Z. B.: $^n/_{10}$-KMO_4 für Fe(II) 12,60 ccm, für Gesamteisen 25,25 ccm.

Die Verbrennung mit Wasserstoff in der Drehschmidtschen Capillare ergab 76 Vol-Proc. NO, 14 Proc. N_2O und 10 Proc. N_2. Das Gas wurde vor der Analyse auf — 80° gekühlt, um Spuren von $Fe(CO)_5$, die die Capillare sofort unbrauchbar machen, auszufrieren.

[1]) Die zweiten Werte sind die Summenwerte von 3 Verbrennungen.

Digitized by Google

Für den Fall, daß 50 Proc. der Substanz in Fe(II) und NO und je 25 Proc. in Fe(III) und N_2O bzw. NO und N_2 zersetzt werden, ergibt die Rechnung NO 77, N_2O 15,4, N_2 7,6 Vol-Proc.

Der Versuch ist naturgemäß schlecht reproduzierbar, namentlich das Verhältnis $N_2O : N_2$ wechselt stark.

Zersetzt man die Substanz bei 0° und erhitzt erst nach längerem Stehen langsam durch Eintauchen in ein zunächst kaltes Wasserbad, so erhält man natürlich mehr Eisen(III)-Salz, N_2O und N_2, z. B. 80 Proc. Fe, 60 Proc. NO, 24 Proc. N_2O, 16 Proc. N_2.

Methoxy-hydroxo-nitrosyl-Nickel(II).

7 ccm, (9 g) Nickeltetracarbonyl werden mit 40 ccm Methanol unter Zusatz von einer Spur konz. Schwefelsäure — zu 5 ccm Methanol wird 1 Tropfen Schwefelsäure gegeben und von diesem Gemisch 1 ccm der Reaktionslösung zugesetzt — 9 Stunden lang nitrosiert, indem 7400 ccm NO durchgeleitet wurden. Die Lösung färbt sich bald blau, dann fast schwarz und wird schließlich grün.

Erst nach etwa 5 Stunden beginnt ein grüner mikrokrystalliner Niederschlag sich abzuscheiden. Nach insgesamt 9 Stunden wurde vorsichtig evakuiert, wobei sehr heftiges Schäumen eintritt, und dann wie bei der Eisenverbindung aufgearbeitet. Ausbeute 2,2 g.

0,1477 g Subst.: 0,0800 g CO_2, 0,0634 g H_2O. — 0,3288 g Subst.: 0,5733 g Ni.Dim. — 0,2151 g Subst.: 15,5 ccm N_2 (732 mm 23°). — 0,2234 g Subst.: 0,6116 g AgJ.

$NiNO.OCH_3.OH + CH_3OH = NiC_2H_8NO_4$ (168,7)

Ber.	Ni 34,8	C 14,2	H 4,75	N 8,3	CH_3O 36,8
Gef.	„ 35,4	„ 14,8	„ 4,8	„ 8,0	„ 36,2.

Das Filtrat scheidet beim Stehen noch große Mengen eines ebenfalls grünen, aber nicht einheitlichen Körpers ab, so daß schließlich das gesamte Nickel ausgefällt wird.

An Gasen wurden aufgefangen 8980 ccm red., sie enthielten 51,0 Proc. CO, 42,4 Proc. NO, 0,8 Proc. CO_2 und 5,8 Proc. N_2. Natürlich ist der Wert für N_2 mit einem relativ großen Fehler behaftet, weil er als Rest bestimmt werden mußte.[1])

[1]) Ein Parallelversuch ergab recht ähnliche Werte für CO, NO und CO_2, aber nur 5,1 Proc. N_2.

Digitized by Google

Nach Gleichung (4), S. 166, ergibt sich für 9,0 g $Ni(CO)_4$

Ber.	NO-Verbrauch	3520	CO	4710	N_2 590 ccm
Gef.	,,	3580	$CO + CO_2$	4650	,, 520 ,,

Methoxy-hydroxo-eisen-monocarbonyl.

In der früher[1]) beschriebenen Belichtungsapparatur wurde in einem zylindrischen Quarzgefäß eine Lösung von 10 ccm $Fe(CO)_5$ in 50 ccm Methylalkohol am Rückflußkühler durch zwei Quecksilberlampen (kleine künstliche Höhensonne) belichtet und gleichzeitig gekocht. Die Lampen befanden sich ganz dicht an dem Quarzgefäß, dessen obere Hälfte durch einen Wassermantel vor lokaler Überhitzung geschützt wurde. Zu Beginn der Belichtung ist die Gasentwicklung sehr lebhaft, etwa 10 ccm/Min., und man sieht, wie flimmernde Kryställchen von Eisennonacarbonyl sich bilden. Sehr bald aber wird die Lösung tiefrot und gleichzeitig verlangsamt sich die CO-Entwicklung stark; nach 2 Stunden beträgt sie noch 2,5, nach 5 Stunden 1,5 ccm/Min., um noch weiter abzufallen. Die Geschwindigkeit der Gasentwicklung ist sehr abhängig vom Zustand der Quarzbrenner.

Nach etwa 24 Stunden beginnt ein fein krystalliner, fast schwarzer Niederschlag sich abzuscheiden. Während zu Beginn des Versuchs reines Kohlenoxyd entweicht, ist ihm nun etwas Wasserstoff beigemischt. Seine Menge wechselte, überschritt aber selten 10 Proc. des gleichzeitig entwickelten Kohlenoxyds.

Nach etwa 80-stündiger Belichtung wurde in folgender Weise aufgearbeitet:

Zum Filtrieren dient die Apparatur Fig. 1, natürlich ohne Gasbürette *F* und Vorlage *D*. Die Verbindung mit dem Verteilersystem wird in diesem Fall durch ziemlich lange Schläuche hergestellt. *A* und *E* werden mit N_2 gefüllt und der Stutzen *C* mittelst eines Gummistöpsels auf den Quarzkolben gesetzt. Man evakuiert, um die dabei etwa eingedrungene Luft zu entfernen, und stellt nun die ganze Apparatur auf den Kopf, so daß der Inhalt des Quarzkolbens in *A* fließt. Der Hahn zwischen *A* und *E* bleibt zunächst geschlossen. Die an den Gefäßwänden hängen bleibenden Teile des Niederschlages lassen sich leicht nach *A* spülen, indem man da, wo sie festsitzen, etwas Kohlensäure-

[1]) A. **472**, 279 (1929).

Digitized by Google

schnee gegen die Gefäßwand drückt. Infolge des Vakuums kommt der Methylalkohol sofort ins Sieden, kondensiert sich an der gekühlten Stelle und wäscht so den Niederschlag hinunter.

Nunmehr wird nach *E* abfiltriert, der Quarzkolben durch einen Tropftrichter ersetzt, mit Methylalkohol gewaschen und wie bei dem Methoxynitrosyl verfahren.

Die Ausbeute am festen Körper beträgt 1—1,5 g, er stellt ein feines, unter dem Mikroskop rotes Krystallpulver dar und ist außerordentlich leicht zersetzlich und überaus sauerstoffempfindlich, so daß er an der Luft fast augenblicklich verglimmt. Bei beschränktem Luftzutritt, etwa in einem geschlossenen Präparatenglas erwärmt er sich stark, und es entsteht Formaldehyd, der sich an den Gefäßwänden niederschlägt.

Er scheint in keinem Lösungsmittel unzersetzt löslich zu sein. Indifferente organische Lösungsmittel färben sich in Berührung mit ihm meist grün, offenbar bildet sich dabei Eisentetracarbonyl.

0,2679 g, 0,1942 g Subst.: 0,1649 g 0,1196 g Fe_2O_3 (Carius). — 0,1880 g Subst.: 0,1237 g CO_2, 0,0698 g H_2O. — 0,1269 g Subst.: 0,2342 g AgJ

$FeCO.OCH_3OH = FeC_2H_4O_3$ (131,84)

Ber.	Fe 42,3	C 18,2	H 3,02	CH_3O 23,5
Gef.	„ 43,05	„ 18,0	„ 3,32	„ 24,4.

Es ist nicht leicht, den Körper in dieser Reinheit zu erhalten. Die wichtigsten Fehlerquellen sind Eindringen von Wasser und lokale Überhitzung durch Festkleben des Niederschlags an der Gefäßwand.

Es kann leicht vorkommen, daß sich durch die Siedeverzüge der Schliff zwischen Belichtungsgefäß und Rückflußkühler lockert und so etwas Kondenswasser vom Kühlermantel in die Lösung kommt. Man erkennt dies nachträglich leicht an einer bedeutenden Steigerung der „Ausbeute" an festem Körper, der dann in der Hauptsache aus basischem Eisen(II)-methylat besteht.

Lokale Überhitzung führt zu Körpern, die wesentlich weniger CO enthalten, doch bleibt das Verhältnis $Fe : CH_3O = 1:1$ stets erhalten, und es wird stets 0,8—1 Atom Sauerstoff mehr als Kohlenstoff gefunden. Das ist wichtig, denn es be-

Digitized by Google

weist, daß auf diesem Weg keine Körper mit nullwertigem Eisen, sondern Eisen(II)-Verbindungen entstehen.

Die größte Abweichung von der Zusammensetzung des reinen Körpers, die wir beobachtet haben, war im Mittel aus drei Versuchen, Fe 47,1 ± 0,1 Proc., C 16,7 ± 0,7 Proc., H 3,45 ± 0,05 Proc., CH_3O 26,0 ± 0,7 Proc. entsprechend Fe : CO : CH_3O : OH = 1 : 0,65 : 1 : 0,8.

Aus dem Filtrat erhält man durch Einengen das schon bekannte $Fe(CO)_3CH_3OH$. Geht man so vor, daß man im Vakuum vollständig eindampft, und schließlich bei 60—100° erhitzt, so verliert der Körper genau die Hälfte seines Methylalkohols. Ausbeute etwa 7 g.

0,2462 g Subst.: 0,1267 g Fe_2O_3. — 0,3549 g Subst.: 0,3428 g CO_2, 0,0480 g H_2O. — 0,1709 g Subst.: 0,1296 g AgJ.

$2Fe(CO)_3 + CH_3OH$ (311,7)

Ber.	Fe 35,8	C 27,0	H 1,28	CH_3O 10,0
Gef.	,, 36,0	,, 26,4	,, 1,51	,, 10,0.

Manchmal, besonders wenn die Quarzbrenner nicht neu sind, erhält man statt dieser Verbindung nur einen roten Lack, der an der Luft Formaldehyd bildet und etwa die Zusammensetzung $Fe(CO)_3CH_3OH + FeCOCH_3O.OH$ hat.

Eisen-tricarbonyl-butadien.

Das Butadien (Siedep.$_{760}$ − 5°) wurde einer Bombe entnommen, in einer Stockschen Vorlage mit Aceton-Kohlensäure kondensiert und in ein ebenfalls gekühltes Bombenrohr, in dem sich bereits das $Fe(CO)_5$ befand, unter N_2 eingeschmolzen. Gewöhnlich wurden in einem Rohr 10 ccm Butadien (2 Mol) und 9,8 ccm $Fe(CO)_5$ (1 Mol) umgesetzt und der Inhalt von drei Bomben gemeinsam aufgearbeitet. Er wurde z. B. 24 Stunden im Xylolbad auf 135° erhitzt, dann, um Verluste beim Öffnen zu vermeiden, einige Stunden in Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt und die leichtbewegliche Flüssigkeit ausgegossen. Das Butadien verdampft, der Rest läßt sich bei Atmosphärendruck zwischen 120—180° fast ohne Rückstand destillieren.

Zur Reindarstellung geht man am besten so vor, daß man zunächst im Wasserstrahlvakuum, dann im Hochvakuum, ohne zu erwärmen, Stickstoff mittelst einer sehr feinen Kapillare durch das Reaktionsprodukt leitet und so

Digitized by Google

die Hauptmenge des unveränderten $Fe(CO)_5$ entfernt. Es bleiben — wenn man von 30 ccm Butadien ausging — 6,5 g eines Öls zurück. Diese wurden im guten Hochvakuum fraktioniert und ergaben als höchstsiedende Fraktion 3,0 g des reinen Produkts, Siedep. 29,5—30°.

Steigert man die Temperatur auf 150°, so wird die Ausbeute besser, aber gleichzeitig entstehen harzige Polymerisationsprodukte, die die Reinigung des Körpers erschweren.

0,1397 g, 0,7267 g Subst.: 0,2224 g, 1,1593 g CO_2, 0,0397 g, 0,2133 g H_2O. — 0,2063 g, 0,7295 g Subst.: 0,0846 g, 0,3001 g Fe_2O_3. 0,0793 g, 0,1800 g Subst. in 16,085 g Benzol, Δt 0,131, 0,428°.

$Fe(CO)_3.C_4H_6 = Fe_7H_6O_3$ (193,8)

Ber.	Fe 28,80	C 43,34	H 3,12	Mol.-Gew. 193,8
Gef.	„ 28,7	„ 43,4	„ 3,2	„ 195
	„ 28,8 ± 0,1	„ 43,5 ± 0,1	„ 3,3 ± 0,1[1])	„ 194

Isopren- und 2,3-Dimethylbutadien-Eisentricarbonyl.

13 ccm Isopren und 9 ccm Eisenpentacarbonyl wurden 33 Stunden auf 130° erhitzt und wie beim Butadienversuch aufgearbeitet. Im Gegensatz zu den Versuchen mit Butadien trat hier stets eine Schwärzung der Reaktionsmasse und eine Verharzung von rund einem Drittel des angewandten Kohlenwasserstoffs ein.

Zur Hochvakuumdestillation wurde wieder der Inhalt von drei Bomben vereinigt, und man erhält zwischen 28 und 31° 5—6 g Rohöl, das nochmals in einem Verlauf ($^2/_3$) und in eine hochsiedende Fraktion ($^1/_3$) zerlegt wurde.

Der Vorlauf hatte ziemlich genau die Zusammensetzung:

$Fe(CO)_3(C_5H_8)_3 = FeC_{18}N_{24}O_3$ (344,1)

Ber.	Fe 16,2	C 62,8	H 7,0
Gef.	„ 16,9	„ 62,3	„ 7,0.

Die hochsiedende Fraktion ergab:

0,1656 g Subst.: 0,3405 g CO_2, 0,0862 g H_2O. — 0,2390 g Subst.: 0,0713 g Fe_2O_3.

$Fe(CO)_3(C_5H_8)_2 = FeC_{13}H_{16}O_3$ (276,0)

Ber.	Fe 20,2	C 56,53	H 5,84
Gef.	„ 20,86 ± 0,01	„ 56,0 ± 0,4	„ 5,8 ± 0,05.

[1]) Die zweiten Werte stellen die Summe von 5 (C, H) bzw. 3 Fe-Bestimmungen von drei verschiedenen Präparaten dar.

Digitized by Google

Erhitzt man die Bomben nur auf 120°, so wird die Ausbeute besser; erhitzt man auf 150°, so verharzt fast alles, und man erhält kein substituiertes Tricarbonyl, sondern als Fraktion zwischen 30 und 35° lediglich polymerisiertes Isopren.

Ber. C 88,23 H 11,76 Gef. C 88,8 H 11,52.

Mit *2,3-Dimethylbutadien* wurde analog verfahren; leider war der uns zur Verfügung stehende Kohlenwasserstoff nicht mehr ganz leicht beweglich, also schon etwas polymerisiert.

4 Bomben mit je 12 ccm Dimethylbutadien und 7 ccm $Fe(CO)_5$ (Mol Verhältnis 2 : 1) wurden 25 Stunden auf 140° erhitzt. Im Wasserstrahlvakuum wurden 27 g nicht umgesetztes Carbonyl und Kohlenwasserstoff entfernt und dann im Hochvakuum sehr langsam destilliert. Die Hauptfraktion ging bei 42—43° über.

0,1792 g, 0,0672 g Subst.: 0,3876 g, 0,4539 g CO_2, 0,1094 g, 0,4061 g H_2O. — 0,4521 g, 0,2149 g Subst.: 0,1170 g, 0,0557 g Fe_2O_3. — 0,2065 g, 0,7245 g Subst.: in 20,50 g Benzol 0,282°, 0,960° Δ.

	$Fe(CO)_3(C_6H_{10})_2 = FeC_{15}H_{20}O_3$ (304,1)			
Ber.	Fe 18,36	C 59,23	H 6,63	Mol.-Gew. 304
Gef.	„ 18,1	„ 59,0	„ 6,8	„ 183
	„ 18,1[1])	„ 59,2[1])	„ 6,8[1])	„ 186.

In Lösung ist der Körper also weitgehend dissoziiert, sehr wahrscheinlich in $Fe(CO)_3(C_6H_{10}) + (C_6H_{10})_n$. Im Gegensatz zur Butadienverbindung zeigen die beiden letztgenannten Verbindungen schon nach kurzer Zeit Zersetzungserscheinungen unter Abscheidung schwarzer Flocken. Das ist merkwürdig, weil die Körper bei ziemlich hoher Temperatur entstehen und, wenigstens im Hochvakuum, fast ohne Rückstand destillierbar sind. Sie wurden deshalb unmittelbar nach der Darstellung analysiert. Die Verbrennung erfordert große Vorsicht, weil diese Körper leicht verpuffen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der I. G. Farbenindustrie, Werk Ludwigshafen, sind wir für die Unterstützung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

[1]) Summe aus drei Analysen.

Digitized by Google

Die Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Stärke;

von *Burckhardt Helferich, Arno Stärker* und *Otto Peters.*

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald und dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingelaufen am 29. August 1930.)

In einer früheren Arbeit war die Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Cellulose beschrieben.[1]) Es ist die gleiche Reaktion nun mit Stärke vorgenommen, in der Hoffnung, dadurch zur Aufklärung des offenbar recht verwickelten Vorganges beizutragen.

Das bei der gleichen Arbeitsweise, wie in der ersten Arbeit, aus Stärke entstehende „Amylan" hat dem dort beschriebenen „Cellan" recht ähnliche Eigenschaften. Es hat die gleiche Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_x$. Es reduziert ebenfalls nur sehr schwach Fehlingsche Lösung, wahrscheinlich infolge eines geringen Gehaltes an Glucose; die Löslichkeit, die Drehung in Wasser ist die gleiche. Aber in der Art der Fällbarkeit der wäßrigen Lösung mit Alkohol unterscheidet es sich vom Cellan, und ebenso durch die erheblich höhere Drehung des Acetyl-amylans, das allerdings sonst dem Acetyl-cellan völlig entsprechende Eigenschaften besitzt.

Die in der ersten Arbeit beschriebenen Kondensationsprodukte aus Glucose und Cellobiose waren von dem Cellan so gut wie nicht zu unterscheiden. Es scheint uns von Interesse, in dieser Arbeit festzustellen, daß ein solches Kondensations-(Reversions-)Produkt aus Maltose mit Fluorwasserstoff dem Amylan in seinen Eigenschaften, auch in der

[1]) A. **476**, 150 (1929). Als Ergänzung zu den einleitenden Worten dieser Arbeit teile ich mit, daß Fredenhagen bereits den Abbau der Cellulose durch HF zu mehr oder minder süß schmeckenden wasserlöslichen Substanzen beobachtet hatte und daß diese und die vorhergehende Arbeit von dieser Beobachtung des Herrn Fredenhagen und seiner Aufforderung zur Mitarbeit ausgingen. Dieser Aufforderung bin ich seinerzeit um so lieber gefolgt, als die Untersuchung der Einwirkung der HF auf Cellulose bereits auf meinem Arbeitsprogramm stand.

Digitized by Google

Drehung seines Acetats, nahesteht, während es sich vom Cellan in den gleichen Punkten wie das Amylan unterscheidet.

Für die bei der Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Cellulose und auf Stärke entstehenden Produkte scheinen also die diesen Poly-sacchariden zugrunde liegenden Disaccharide wesentlich zu sein.

Im übrigen wird die Aufklärung des ganzen Vorganges, in dem ein Nebeneinander von Umlagerungen, Spaltungen und Reversionen anzunehmen ist, noch weitere Versuche erfordern.

Auch in dieser Arbeit sind einige Drehungsbestimmungen in Fluorwasserstoff ausgeführt.

Amylan dreht $+105^0$ bis $+110^0$, d. h. also etwas mehr als Cellan, erheblich weniger als Stärke in Fluorwasserstoff (147^0). Es muß also auch bei der Isolierung des Amylans (ebenso wie beim Cellan) eine Veränderung gegenüber der Substanz vor sich gehen, die in der Lösung von Stärke in Fluorwasserstoff anzunehmen ist.

Einer von uns dankbar begrüßten Anregung von Herrn R. O. Herzog, Dahlem, folgend, haben wir die Drehung von mercerisierter Baumwolle in Fluorwasserstoff festgestellt. Der dabei gefundene sehr geringe positive Wert entspricht dem bei unveränderter Baumwolle gefundenen. Ein Unterschied zwischen nativer und mercerisierter Baumwolle läßt sich auf diesem Weg also nicht feststellen,

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Amylan.

20 g Kartoffelstärke (Riedel, D. A. B. 6) werden bei 100^0 unter vermindertem Druck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und in ein geeignetes Silbergefäß eingefüllt. Unter sorgfältigem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit wird in dieses Gefäß auf die Stärke etwa die 4 fache Menge wasserfreier Fluorwasserstoff, das ist 80 g, unter Kühlung mit Kältemischung destilliert, dann einige Male umgeschüttelt und nach etwa $^1/_2$ stündigem Aufbewahren bei -20^0 die Hauptmenge des Fluorwasserstoffs durch einen sorgfältig getrockneten Luftstrom bei Zimmertemperatur abgeblasen[1]);

[1]) Einzelheiten siehe Dissertation Stärker Greifswald 1930.

Digitized by Google

nach etwa 1 Stunde, wenn auf diese Weise eine weitere Entfernung von Fluorwasserstoff nicht mehr möglich ist, wird der Inhalt des Silbergefäßes, ein ziemlich zähflüssiger Sirup, unter sehr kräftigem Rühren in eine eisgekühlte Aufschlemmung von überschüssigem, reinstem Calciumcarbonat in destilliertem Wasser eingegossen. Zur Berechnung der Menge des Calciumsalzes dient die durch Wiegen festgestellte Menge der in dem Sirup noch vorhandenen Fluorwasserstoffsäure (meist etwa 25 g). Die nach dem Aufhören der Kohlensäureentwicklung neutrale Lösung wird von den Calciumsalzen abgesaugt (mit Kieselgur gedichtetes Filter) und unter vermindertem Druck, nach Zusatz einer kleinen Menge von Calciumcarbonat (um das Sauerwerden der Flüssigkeit sicher zu verhindern) eingedampft. Die stark konz. Lösung wird wie oben filtriert und das nunmehr ganz klare Filtrat vollends unter vermindertem Druck zur Trockne gebracht. Es bleibt eine amorphe schwach gelblich gefärbte schaumig erstarrende Substanz übrig: das Roh-amylan. Die Ausbeute beträgt etwa 17 g, das ist 85 Proc. der angewandten Stärke.

Die Substanz reduziert Fehlingsche Lösung in der Hitze nur entsprechend einem Gehalt von etwa 0,5 Proc. Glucose. Durch sehr vorsichtiges Eintropfen der wäßrigen Lösung dieses Roh-amylans in die 5fache Menge gut gekühlten Methanols (oder Äthylalkohols) läßt sich die Substanz weiter reinigen.

Die Brechungsbestimmung der so gereinigten Substanz in Wasser ergab:

$$[\alpha]_D^{16} = + \frac{5{,}1 \times 3{,}0508}{0{,}1073 \times 1 \times 1{,}0} = + 145°.$$

Etwas weiter führt die Reinigung über das

Acetyl-amylan.

15 g Roh-amylan (einmal aus Alkohol umgefällt) werden mit 125 ccm wasserfreiem Pyridin und 340 ccm Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt, bis nahezu das gesamte Roh-amylan in Lösung gegangen ist. Meist bleibt ein kleiner Rückstand von Calciumsalz, von dem abgesaugt wird. Durch Eingießen der kühlen

Digitized by Google

Lösung in Eiswasser unter kräftigem Rühren fällt das acetylierte Amylan als bräunlicher Niederschlag. Die Ausbeute nach Abfiltrieren und Trocknen beträgt 26 g. Gereinigt wird die Substanz durch Lösen in 5 Teilen trocknem Chloroform, Trocknen dieser Lösung mit Natriumsulfat, Eindampfen auf dem Wasserbad und Verreiben des dickflüssigen Sirups mit etwa der 20fachen Menge Äther. Das nunmehr reine weiße Acetylamylan wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute etwa $^3/_4$ der verwandten ungereinigten Verbindung.

Das Acetyl-amylan ist löslich in Chloroform, etwas schwerer in Pyridin, recht schwer löslich in Äther und so gut wie unlöslich in Wasser und Petroläther.

0,1070 g Subst. (bei 100° i. V. getr.): 0,1945 g CO_2, 0,0556 g H_2O.

$[C_6H_7O_5(COCH_3)_3]_x$ (288,1) Ber. C 50,0 H 5,55
Gef. „ 49,58 „ 5,82.

Zur *Acetylbestimmung* wird die Substanz mit titrierter Natronlauge versetzt und der Überschuß nach 2 bzw. 3 Tagen zurücktitriert.

0,1350, 0,2067 g Subst.: 14,20 ccm $^n/_{10}$, 2,20 ccm $^n/_1$-NaOH.

$COCH_3$ Ber. 44,8 Gef. 45,2, 45,8.

Die *Drehung* des Acetyl-amylans wurde in Chloroformlösung bestimmt:

$$[\alpha]_D^{19} = + \frac{1{,}89 \times 8{,}7016}{0{,}1552 \times 1{,}488 \times 0{,}5} = + 142{,}5°.$$

$$[\alpha]_D^{17} = + \frac{3{,}60 \times 6{,}4222}{0{,}1108 \times 1{,}475 \times 1{,}0} = + 141{,}5°.$$

Entacetylierung des Acetyl-amylans.

Zu einer gekühlten Mischung von 10 ccm absolutem Methanol und 1 ccm 5-proc. Natriummethylatlösung werden 0,5 g getrocknetes und fein gepulvertes Acetyl-amylan zugegeben. Es löst sich fast sofort auf und nach wenigen Sekunden fällt das Amylan als weißer Niederschlag aus. Die Ausbeute beträgt etwa 0,3 g.

Durch Eintropfen der wäßrigen Lösung dieser Substanz in Methanol (siehe oben bei Roh-amylan) wurde es zur Analyse nochmals gereinigt und unter vermindertem Druck getrocknet.

Digitized by Google

0,1222 g Subst.: 0,1986 g CO_2, 0,0738 g H_2O.
$[C_6H_{10}O_5]_x$ (162) Ber. C 44,44 H 6,22 Gef. C 44,32 H 6,76.

Die Drehung der Substanz wurde in wäßriger Lösung bestimmt.

$$[\alpha]_D^{17} = + \frac{2{,}70 \times 5{,}2072}{0{,}1950 \times 1{,}0 \times 0{,}5} = + 144{,}2°.$$

$$[\alpha]_D^{21} = + \frac{9{,}49 \times 3{,}6072}{0{,}2370 \times 1{,}0 \times 1} = + 144{,}4°.$$

Die Substanz reduziert Fehlingsche Lösung nur noch entsprechend einem Gehalt von etwa 0,25 Proc. Glucose. Sie ist wohl sicher noch nicht ganz rein. Krystallisationsversuche haben bisher zu keinem Erfolg geführt.

Das Amylan löst sich sehr leicht in Wasser. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmittel ist es so gut wie unlöslich, auch in Pyridin (Unterschied vom Cellan).

Maltan.

5 g wasserfreie Maltose werden mit 10 g Fluorwasserstoff gelöst und die Lösung aufgearbeitet, ganz in der gleichen Weise, wie es bei dem Amylan oben beschrieben ist. Es resultieren etwa 4 g einer Substanz — Rohmaltan — die dem Amylan sehr ähnlich ist. Sie reduziert Fehlingsche Lösung, entsprechend einem Gehalt von etwas mehr als 1 Proc. Traubenzucker.

Die mit Methanol umgefüllte, bei 56° 142 Stunden bis zur Konstanz im Vakuum getrocknete Substanz hatte die folgende Drehung:

$$[\alpha]_D^{17} = + \frac{5{,}36 \times 7{,}7157}{0{,}1315 \times 1 \times 1} = + 151{,}4°.$$

$$[\alpha]_D^{17} = + \frac{6{,}45 \times 3{,}8343}{0{,}1631 \times 1 \times 1} = + 151{,}6°.$$

Sie kann auf dieselbe Weise wie das Amylan in eine *Acetylverbindung* übergeführt werden.

Dieses Acetyl-maltan zeigt die gleichen Eigenschaften, wie das Acetyl-amylan; die Drehung wurde in Chloroformlösung bestimmt:

$$[\alpha]_D^{17} = + \frac{4{,}39 \times 6{,}5541}{0{,}1383 \times 1 \times 1{,}472} = + 141{,}3°.$$

Die *Acetylbestimmung* ergab die folgenden Werte:

0,1451, 0,0860 g Subst.: 15,10, 9,00 ccm $^n/_{10}$-NaOH.
$[C_6H_7O_5(CH_3CO)_3]_x$ (288,1) Ber. $CH_3.CO$ 44,8
Gef. „ 44,7, 45,0.

Digitized by Google

Durch Entacetylierung erhält man wie beim Amylan ein gereinigtes Maltan. Die Drehung wurde in wäßriger Lösung bestimmt:

$$[\alpha]_D^{21} = + \frac{1{,}34 \times 3{,}4522}{0{,}0638 \times 0{,}5 \times 1{,}0} = + 145^0.$$

Das so gereinigte Maltan reduziert Fehlingsche Lösung nur noch entsprechend einem Gehalt von etwa 0,25 Proc. Traubenzucker.

0,0932 g Subst.: 0,1524 g CO_2, 0,0517 g H_2O.

$(C_6H_{10}O_5)_x$ (162) Ber. C 44,44 H 6,22 Gef. C 44,59 H 6,21.

Drehungsbestimmungen in Fluorwasserstoff[1]) (ausgeführt von Herrn Peters).

1. Amylan, durch Alkoholfällung gereinigt und über Phosphorpentoxyd bei etwa 3 ccm Druck und 58° bis zur Konstanz (etwa 96 Stunden) getrocknet.

$$[\alpha]_D^{14} = + \frac{3{,}57 \times 13{,}12}{0{,}4464 \times 1 \times 1{,}0} = + 105^0.$$

2. Amylan, über die Acetylverbindung gereinigt (sonst ebenso):

$$[\alpha]_D^{14} = + \frac{3{,}5 \times 13{,}28}{0{,}4307 \times 1 \times 1{,}0} = + 110^0.$$

3. Mercerisierte Baumwolle. Das Präparat danken wir der Freundlichkeit von Herrn Prof. Herzog, Berlin-Dahlem.

Zur analytischen Charakterisierung wurde Aschebestimmung (1,4452 g Subst.: 0,0014 g Glührückstand 0,11 Proc.) und Verbrennung ausgeführt:

0,1158 g Subst.: 0,1902 g CO_2, 0,654 g H_2O.

$(C_6H_{10}O_5)_x$ (162,08) Ber. C 44,5 H 6,2

Gef. „ 44,8 „ 6,3.

Die Substanz wurde zu Analysen und Drehungen über Phosphorpentoxyd bei etwa 3 ccm Druck und 100° bis zur Konstanz (etwa 72 Stunden) getrocknet.

I. $$[\alpha]_D^{14} = + \frac{0{,}03 \times 14{,}66}{1{,}1614 \times 1 \times 1{,}0} = + 0{,}4^0.$$

II. $$[\alpha]_D^{14} = + \frac{0{,}1 \times 13{,}65}{1{,}1547 \times 1 \times 1{,}0} = + 1{,}2^0.$$

---

[1]) Ausführung siehe B. Helferich und St. Böttger, A. 476, 167 (1929). Nur wurde zur Nullpunktsbestimmung diesmal statt des leeren Polarisationsrohres das Rohr mit Fluorwasserstoff gefüllt verwandt.

Digitized by Google

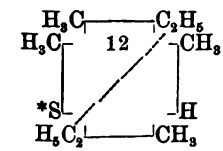
[Mitteilungen aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule in München.]

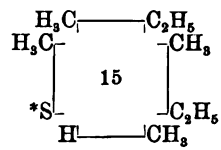
Synthesen weiterer Pyrroporphyrine[1]);

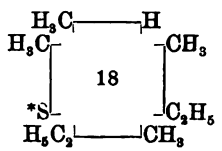
von *H. Fischer* und *Herbert Berg.*

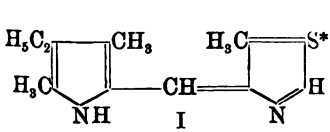
(Eingelaufen am 2. August 1930.)

Das Chlorophyll-Abbauprodukt Pyrroporphyrin wurde in die Porphin-monopropionsäure III[2]) durch Einführung von Acetyl und Reduktion des Acetylrestes zu Äthyl übergeführt und hiernach kamen für Pyrroporphyrin nur noch die Formeln 12, 15 und 18[3]) in Frage:

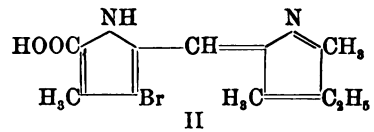








I



II

* S = Propionsäurerest.

Wahrscheinlichkeitsbeweise sprachen für die Formulierung 15 und in der Tat war dies das richtige Bild, wie durch die Synthese von 15 bewiesen wurde.[4]) Trotzdem hatte die bereits begonnene Synthese von 12 Interesse und wir haben sie durchgeführt entsprechend der gestrichelten Diagonale, d. h. als Ausgangsmaterial fanden die beiden Methene I und II Verwendung.

Methen I ist relativ leicht zugänglich aus Kryptopyrrolaldehyd und Opsopyrrol-carbonsäure und wurde schon wieder-

[1]) XXXI. Mittlg. über Porphyrinsynthesen; XXX. Mittlg. H. 191, 36 (1930); XXIX. Mittlg. A. 480, 235 (1930).

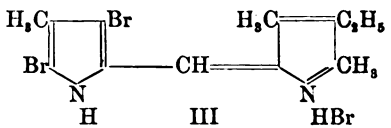
[2]) H. Fischer, Weichmann u. Zeile, A. 475, 257 (1929).

[3]) Die Zahlen bedeuten die Nummern der Pyrroporphyrine, die in der Tabelle A. 473, 213 (1928) wiedergegeben sind.

[4]) H. Fischer, Berg u. Schormüller, A. 480, 110 (1930).

Digitized by Google

holt für Synthesen benutzt.[1]) Seine Bromierung stößt auf keine Schwierigkeiten. Methen II ist neu; zu seiner Synthese führte die Vereinigung von 2-Carboxy-3-methyl-4-brom-5-formylpyrrol[2]) mit Kryptopyrrol. In dem carboxylierten Methen sitzt die α-Carboxylgruppe locker; durch Bromierung in Ameisensäure, die sich für Bromierungszwecke schon häufig als Lösungsmittel besser bewährt hat als Eisessig, entsteht das zweifach gebromte Methen III, das durch Ersatz der Carboxylgruppe durch Brom stabil geworden ist.



III

In der Brenzweinsäureschmelze trat schon bei 135° die Vereinigung der beiden Methene ein zu Pyrro- und Brompyrroporphyrin 12, wobei natürlich auch noch die Methene für sich zu Mesoporphyrin V und Dibrom-deutero-ätioporphyrin II bzw. seinen Entbromungsprodukten führten. Die Trennung gelang hier sehr gut (näheres vgl. im experimentellen Teil) und die Ausbeute an Pyrroporphyrin 12 sowie seinem Bromkörper betrug etwa 10 Proc. Pyrroporphyrin 12 krystallisiert schön, ebenso sein Hämin. Der gut krystallisierende Methylester schmilzt bei 242°, also nahezu gleich mit dem von Pyrroporphyrin 15, aber der Mischschmelzpunkt ergab eine eindeutige Depression auf 205—210°. Das Hämin des Esters krystallisiert gut, es schmilzt bei 260°.

Auch Brompyrroporphyrin 12 krystallisiert gut und wurde durch Kupfer- und Ester–Kupfersalz charakterisiert. Das als Nebenprodukt entstehende Mesoporphyrin V aus Methen I wurde durch Ester und Mischschmelzpunkt mit früher gewonnenem Material[3]) identifiziert. Auch der Bromkörper 3 (aus II) kondensiert sich mit sich selbst zum Deutero-ätioporphyrin bzw. Mono- und wahrscheinlich Dibrom-deutero-ätioporphyrin II, welche prachtvoll krystallisieren.

---

[1]) A. 466, 175 (1929); 480, 136 (1930).
[2]) A. 480, 156 (1930).
[3]) A. 466, 175 (1928).

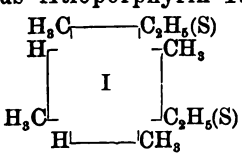
Digitized by Google

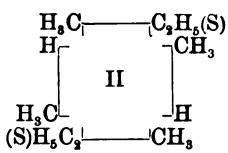
Erstere wurden durch Hämine bzw. komplexe Kupfersalze identifiziert.

Dibrom-deutero-ätioporphyrin II läßt sich mit Hilfe von Collidin aus dem Schmelzenrückstand extrahieren; nähere Mitteilung erfolgt demnächst.

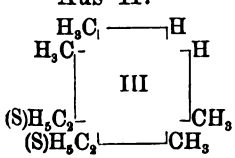
Was die isomeren Deutero-ätioporphyrine anlangt, so sind diese ja Tetramethyl-diäthylporphyrine, enthalten also zwei freie Methingruppen. In den Isomerieverhältnissen stimmen sie mit den Mesoporphyrinen überein und es gibt daher 15 Isomere. Wir leiten sie von den Mesoporphyrinen[1]) ab durch Decarboxylierung und Ersatz von zwei Äthylresten durch Wasserstoff und stellen sie in der folgenden Tabelle übersichtlich zusammen. Setzt man statt der Äthylreste Propionsäurereste (S) ein, so erhält man die 15 isomeren Deuteroporphyrine, für die die gleiche Zusammenstellung gilt.

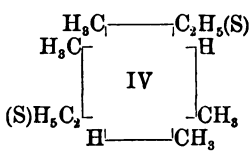
Aus Ätioporphyrin I:

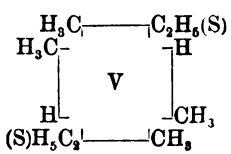




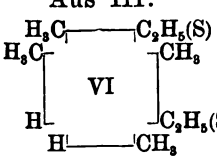
Aus II:

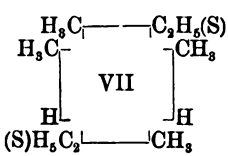


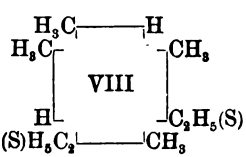


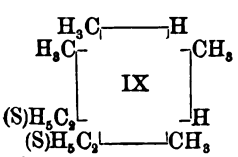


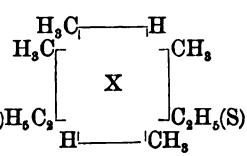
Aus III:

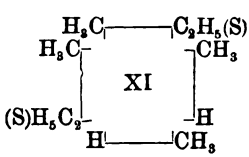








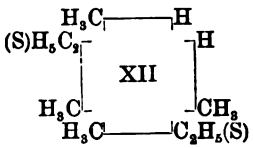


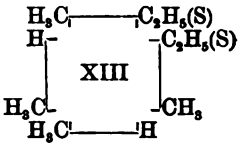


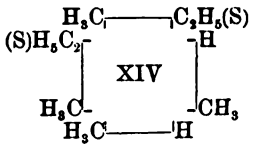
[1]) H. Fischer u. G. Stangler, A. **459**, 63 (1927).

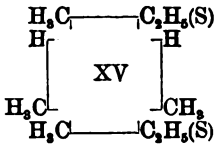
Digitized by Google

Aus IV:





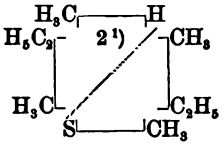


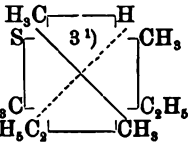


S = CH_2CH_2COOH

Mit der Synthese von Pyrroporphyrin 12 sind alle drei Pyrroporphyrine, die in die Porphin-monopropionsäure III auf dem S. 189 skizzierten Wege übergehen können, synthetisiert und die Verschiedenheit von Pyrroporphyrin 12 und 18 vom „natürlichen" Pyrroporphyrin bildet eine gute indirekte Bestätigung für die Richtigkeit des Konstitutionsbeweises von Pyrroporphyrin 15.

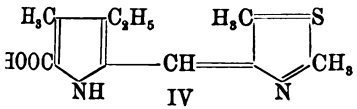
Wie bereits festgestellt, leitet sich Pyrroporphyrin vom Ätioporphyrin III ab. Nun stammt ja die Mehrzahl der natürlichen Porphyrine vom Ätioporphyrin I ab und das Vorkommen des Koproporphyrins in der Pflanzenwelt ist eindeutig festgestellt. Deshalb war der Zusammenhang des Chlorophylls mit Ätioporphyrin I wohl denkbar und das war der Grund, weshalb wir, ehe der Beweis der Abstammung von Ätioporphyrin III geliefert war, uns der Synthese der Pyrroporphyrine 2 und 3 zuwandten. Die Diagonalen geben den Gang der Synthesen an und wir beschreiben zunächst die von Pyrroporphyrin 2. Notwendig sind die beiden Methene IV und V.



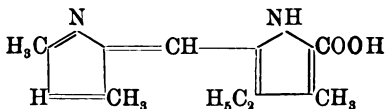


¹) Die Zahlen bedeuten die Nummern der Pyrroporphyrine gemäß der Tabelle A. 473, 213 (1928).

Digitized by Google



IV



V

Methen V wurde schon beschrieben.[1]) Das Bromierungsresultat war damals zweifelhaft, durch Bromierung in Ameisensäure gelang hier glatt die Einführung von zwei Bromatomen.

Der Ester von Methen IV wurde bereits früher[2]) beschrieben. Die Verseifung des α-Carbäthoxyrestes zur Carbonsäure gelingt jedoch nicht. Unter allen Versuchsbedingungen trat totale Verschmierung ein und es war deshalb notwendig, den Umweg über die Aldehydcarbonsäure des Opsopyrrols einzuschlagen. In der Tat entsteht Methen IV durch Kuppelung des Opsopyrrol-α-carbonsäure-α'-aldehyds mit Kryptopyrrolcarbonsäure unter den im experimentellen Teil genau angegebenen Bedingungen. Es decarboxyliert sich außerordentlich leicht, wobei totale Zerstörung erfolgt. Deshalb wurde es durch Bromierung in Ameisensäure sofort in das gebromte Methen übergeführt; dieses ist stabil.

Die Synthese des Pyrroporphyrins 2 vollzieht sich wiederum in schmelzender Brenzweinsäure leicht, die Ausbeute beträgt 10 Proc. an schön krystallisiertem Porphyrin, das durch seinen bei 229° schmelzenden Ester des Näheren charakterisiert wurde. Der Mischschmelzpunkt mit Pyrroporphyrinester 15 gibt eine scharfe Depression von 30°. Von diesem Pyrroporphyrin wurde das Hämin, ebenso das des Esters dargestellt. Bei der Porphyrinschmelze entstand als Nebenprodukt Brompyrroporphyrin 2, das durch Kupfersalz und Ester, der gleichfalls ein schön krystallisiertes Kupfersalz gibt, weiter charakterisiert wird. Durch den Eintritt des Broms geht der Schmelzpunkt wie üblich scharf in die Höhe, Brompyrroporphyrin 2-ester schmilzt bei 291°, die Mischprobe mit dem Derivat von 15 gibt eine Depression um 45°. Als Nebenprodukt erhält man Mesoporphyrin II und Deutero-ätioporphyrin II, die beide natürlich in aus-

[1]) A. 480, S. 119 bzw. 134 (1930).

[2]) H. Fischer u. A. Friedrich, A. 461, 273 (1928).

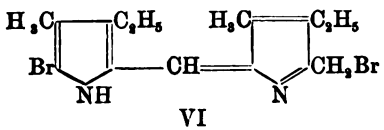
Digitized by Google

gezeichneter Ausbeute entstehen, sowie man das gebromte Methen IV bzw. V jedes für sich der Bernsteinsäureschmelze unterwirft. Mesoporphyrin II wurde als Ester abgeschieden; durch Mischprobe wurde es mit dem schon früher auf anderem Wege synthetisierten Mesoporphyrin II[1]) identifiziert.

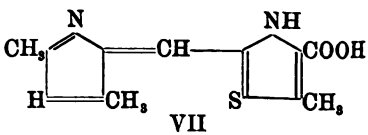
Mesoporphyrin II wurde noch auf einem zweiten Wege gewonnen, nämlich durch Selbstkondensation des Methens aus Hämopyrrolcarbonsäure-aldehyd und Opsopyrrol. Dieses Methen gibt ein schön krystallisiertes Bromhydrat und läßt sich leicht in guter Ausbeute bromieren. Der Bromkörper gibt in der Bernsteinsäureschmelze mit 12 Proc. Ausbeute das reine krystallisierte Mesoporphyrin II, das wiederum als Ester mit früher gewonnenem Material durch Mischschmelzpunkt identifiziert wurde. Auch die Analyse gab die verlangten Werte.

Die Synthese des Pyrroporphyrins 3 haben wir auf zwei Wegen durchgeführt, die durch die Diagonalen bebezeichnet sind (S. 192). Notwendig sind die Methene II (vgl. S. 189) und IV (vgl. S. 193). Bei der Brenzweinsäureschmelze entsteht hier wiederum wie bei der Synthese des Pyrroporphyrins 12 außer Pyrroporphyrin 3 und seinem Bromderivat durch Selbstkondensation von II Deutero- bzw. Monobrom-deutero-ätioporphyrin II, das isoliert und durch die Elementaranalyse sichergestellt wurde. Dibrom-deutero-ätioporphyrin konnte auch hier wieder nachgewiesen werden. Pyrroporphyrin 3 krystallisiert gut; sein Ester schmilzt bei 219°, mit Pyrroporphyrin 15-ester gibt er eine Depression von 30°. Der bromierte Ester schmilzt bei 254°; mit dem Derivat von 15 gibt er eine Depression von 30°. Die Hämine und Kupfersalze wurden ebenfalls gewonnen.

Die zweite Synthese des Pyrroporphyrins 3 führten wir durch Kombination der beiden Methene VI und VII durch:



VI



VII

[1]) H. Fischer u. Lamatsch, A. 466, 177 (1928).

Digitized by Google

Diese Synthese war besonders verlockend, weil die eine Komponente, das Methen VI, in beliebigen Mengen durch Bromierung des Kryptopyrrols zugänglich ist. Neu ist das Methen VII, das durch Kondensation des Opsopyrrol-carbonsäure-α-carbonsäure-α'-aldehyds mit 2,4-Dimethylpyrrol leicht entsteht. Die Porphyrinsynthese vollzieht sich hier glatt. Das Methen VI trägt einen α-ständigen Brommethylrest. Deshalb ist es nicht notwendig, das Methen VII der Bromierung zu unterwerfen und infolgedessen tritt auch Mesoporphyrin nicht als Nebenprodukt auf. Neben Pyrroporphyrin entsteht nur das basische Ätioporphyrin, welches natürlich von der Carbonsäure leicht trennbar ist. Das so erhaltene Pyrroporphyrin war wieder völlig identisch mit dem vorhin beschriebenen Pyrroporphyrin 3.

Endlich haben wir Methen I der Einwirkung von Kaliummethylat bei 185° unterworfen im weiteren Verfolg der früheren Beobachtungen mit H. Friedrich[1]), wo wir den Übergang des carbäthoxylierten Methens IV in ein Porphyringemisch festgestellt hatten. Aus Methen I bildet sich unter diesen Bedingungen nicht ein Mesoporphyrin, wie man sich vielleicht hätte vorstellen können, vielmehr Koproporphyrin I in recht guter Ausbeute, ohne daß Spuren von Ätioporphyrin als Nebenprodukt entstanden wären. Wahrscheinlich kommt die Reaktion so zustande, daß Methen I unter Bildung des Radikals der Hämopyrrolcarbonsäure zerfällt[2]), das dann sofort in die begünstigste Koproporphyrin-Form (das ist Nr. I) übergeht. Es wäre dies die Umkehr des Resultats des analytischen Abbaus des Koproporphyrins, denn dieses gibt ja bei der Reduktion mit Eisessig–Jodwasserstoff ausschließlich Hämopyrrol-

[1]) A. **466**, 155 (1928).

[2]) Theoretisch betrachtet könnte man auch das Entstehen eines dem Stilben entsprechenden Pyrrolderivates erwarten, aber die Tendenz zur Bildung dieser Körper ist in der Pyrrolreihe nach den bisherigen Beobachtungen anscheinend sehr gering und die Dipyrryläthane der Spaltprodukte des Blutfarbstoffs scheinen nur schwierig zugänglich zu sein; vielleicht gelingt ihre Synthese auf dem Umweg über die Äthanone.

Digitized by Google

carbonsäure, ein Verhalten, das in seiner Konstitution begründet ist.[1])

Auch carbäthoxylierte Kryptopyrrolcarbonsäure sowie deren Bromkörper unterzogen wir der gleichen Behandlung mit Methylat; aus dem Bromkörper entstand in minimaler Menge Koproporphyrin.

Interessant wäre die Untersuchung der analog gebauten carbäthoxylierten gebromten Hämopyrrolcarbonsäure. Die Bromierung des 2,3-Dimethyl-4-propionsäure-5-carbäthoxypyrrols nimmt jedoch einen anderen Verlauf; hierbei entsteht der α-Bromkörper nicht, sondern wahrscheinlich das entsprechende Tetrapyrryläthan, eine Reaktion, über die wir bald nähere Mitteilung machen werden.

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft danken wir auch an dieser Stelle ergebenst für die uns zur Durchführung der Untersuchungen zur Verfügung gestellten Mittel.

Versuche.

4,3',5'-Trimethyl-4'-äthyl-3-brom-5-carbonsäure-pyrromethenbromhydrat (II).

2,1 g fein gepulvertes 2-Carboxy-3-methyl-4-brom-5-formylpyrrol werden mit 1 g Kryptopyrrol innig verrieben. Man gibt 1 ccm Eisessig hinzu, rührt um, wobei zum größten Teil Lösung eintritt und rührt so lange weiter, bis die ganze Masse erstarrt. Dieses Stadium tritt normalerweise sehr bald ein und muß unbedingt erreicht werden. Wenn man zuviel Eisessig zugegeben hat, bleibt alles in Lösung und es ist dann schwierig das Methenbromhydrat zum Krystallisieren zu bringen. Zu der festen Masse gibt man dann auf einmal 2 ccm 48-proc. Bromwasserstoffsäure, arbeitet sie damit gut durch, worauf in wenigen Minuten das Methenbromhydrat schön hellrot auskrystallisiert. Man läßt 15 Minuten stehen und verrührt das Reaktionsgemisch nochmals mit etwas HBr. Nach weiteren 15 Minuten filtriert man ab und wäscht mit wenig Eisessig und mit Äther nach.

[1]) Vgl. die Ausführungen H. 155, 53 (1926); A. 458, 122—124 (1927); B. 60, 377 (1927); A. 475, 212 (1929).

Digitized by Google

Es empfiehlt sich nicht in größeren Ansätzen zu arbeiten, weil man dann die Reaktion nicht mehr so sicher beherrscht. Ausbeute 3 g Bromhydrat. Das Bromhydrat krystallisiert in orangefarbenen Nadeln, die sich bei 130° schwarz färben und allmählich zersetzen. Versuche, es durch Umkrystallisieren zur Analyse zu reinigen, waren ohne Erfolg. Die freie Base wurde aus Aceton mit ein paar Tropfen konz. NH_3 und anschließendem Abkühlen gewonnen. Sie krystallisiert in prachtvollen rhombischen Plättchen, ist jedoch sehr zersetzlich.

4,3′,5′-Trimethyl-4′-äthyl-3,5-dibrom-pyrromethen-bromhydrat (III).

Die Bromierung machte anfangs beträchtliche Schwierigkeiten, gelingt aber leicht und sicher nach folgender Vorschrift: 5 g Methenbromhydrat II werden mit 35 ccm Ameisensäure und 5 g Brom in der Kälte versetzt. Es tritt dabei stürmische Decarboxylierung ein und ein gelbes Bromadditionsprodukt fällt aus. Man läßt 5—10 Minuten stehen, stellt aufs siedende Wasserbad bis zum Aufhören der HBr-Entwicklung. Der Bromkörper krystallisiert zum Teil schon in der Hitze aus. Man läßt erkalten und saugt nach 2—3 Stunden auf Asbestfiltermasse oder porösem Ton ab, wäscht mit wenig Ameisensäure und trocknet den scharf abgepreßten Niederschlag im Exsiccator über Ätzkali. Ausbeute 5—6 g Bromprodukt. Das gebromte Methen krystallisiert aus Eisessig in stahlblauen, aus Aceton in kupferfarbenen Nadeln, die sich bei 175° zersetzen.

Zur Analyse wurde zweimal aus Eisessig und einmal aus Aceton umkrystallisiert.

4,880 mg Subst.: 6,565 mg CO_2, 1,590 mg H_2O. — 3,620 mg Subst.: 0,192 ccm N_2 (17°, 721 mm). — 5,177 mg Subst.: 6,475 mg AgBr.

$C_{14}H_{17}N_2Br_3$	Ber.	C 37,08	H 3,75	N 6,17	Br 53,00
	Gef.	„ 36,69	„ 3,64	„ 5,92	„ 53,23.

Pyrroporphyrin 12.

5,5 g der Verbindung III und 4,5 g 3,5,3′-Trimethyl-4-äthyl-4′-propionsäure-5′-brom-pyrromethenbromhydrat[1])

[1]) A. **480**, 134 (1930); A. **466**, 175 (1928).

Digitized by Google

werden innig miteinander verrieben und auf einmal in eine auf 130° erhitzten Schmelze von 20 g Brenzweinsäure eingetragen. Man rührt gut durch und läßt die äußerst heftige Bromwasserstoffentwicklung, die den Eintritt der Reaktion anzeigt, bei einer Temperatur von 135° abklingen. Nach dem Aufhören der HBr-Entwicklung erhitzt man langsam auf etwa 150° und bleibt bei dieser Temperatur, bis die Schmelze Blasen wirft, zähflüssig und schließlich gummiartig wird. Die Dauer der ganzen Reaktion beträgt $1^1/_4$—$1^1/_2$ Stunden. Man gibt nun zu der zwar etwas abgekühlten, aber noch über 100° warmen Masse etwas Pyridin, arbeitet die Schmelze damit durch, wobei nur ein geringer Teil in Lösung geht und gießt die Pyridinlösung nebst den ungelösten Bestandteilen in einen großen Überschuß 20-proc. HCl und kocht 5 Minuten mit der starken Salzsäure aus. Nach dem Erkalten filtriert man ab, das Filtrat muß tief blutrot sein und schon eine sehr reine Porphyrinfarbe zeigen und kocht den Rückstand noch zwei bis dreimal mit 20-proc. HCl aus, bis kein Porphyrin mehr in Lösung geht. Die vereinigten Filtrate werden mit 20—30-proc. NaOH alkalisch gemacht, bis alles Porphyrin ausgeflockt ist. Dabei ist ein größerer Überschuß Alkali unbedingt zu vermeiden, weil dadurch die Lösungen schlecht filtrierbar werden. Sobald das Porphyrin ausgeflockt ist, wird noch warm abfiltriert. Wenn richtig gearbeitet wurde, läßt sich die Lösung sehr gut filtrieren. Das ausgeflockte Porphyrin wird durch wiederholtes Auskochen mit 15-proc. HCl gelöst und aus der salzsauren Lösung mit NaOH in viel Äther getrieben. Die ätherische Lösung wird mit destilliertem Wasser solange gewaschen, bis dasselbe farblos abläuft, anschließend wird mit 0,005-proc. NH_3 das Mesoporphyrin V ausgezogen. Nach dessen Entfernung wird durch Ausschütteln der ätherischen Lösung mit 10-proc. NaOH das gesamte Pyrro- und Brompyrroporphyrin 12 ausgeflockt. Im Äther verbleibt noch Deutero- bzw. Monobrom-deutero-ätioporphyrin II, welches der Einfachheit halber mit 20-proc. HCl ausgeschüttelt und gesondert aufbewahrt wird. Die ausgeflockten Pyrroporphyrine werden nochmals in 15-proc.

Digitized by Google

HCl gelöst und nochmals wie oben beschrieben in Äther getrieben, von den letzten Resten Mesoporphyrin befreit und mit NaOH ausgeflockt. Zur Trennung des Brompyrro- und Pyrroporphyrins werden die ausgeflockten Na-Salze wieder in 15-proc. HCl aufgenommen und mit NaOH in Äther getrieben. Aus dem Äther wird mit 2,5-proc. HCl das *Pyrroporphyrin* und anschließend mit 10-proc. HCl das *Brompyrroporphyrin* ausgeschüttelt. Aus den salzsauren Lösungen werden die beiden Porphyrine gesondert in Äther getrieben und nach dem Trocknen und Einengen desselben krystallisiert erhalten. Ausbeute etwa 10 Proc. der Theorie.

Das aus dem Äther auskrystallisierte *Pyrroporphyrin* 12 wurde zur Analyse zweimal aus Pyridin–Methylalkohol umkrystallisiert. Getrocknet wurde im Vakuum bei 90° bis zur Gewichtskonstanz. Die Salzsäurezahl ist 1,3. Es neigt wie alle Pyrroporphyrine zur Bildung übersättigter Lösung in Äther. Es krystallisiert aus Äther in schräg abgeschnittenen flachen Stäbchen. Die Lösung in Pyridin–Äther wurde mit einer Vergleichslösung von analytischem Pyrroporphyrin übereinander projiziert. Die Spektra waren völlig identisch.

4,388 mg Subst.: 12,100 mg CO_2, 2,605 mg H_2O. — 4,040 mg Subst.: 0,404 ccm N (16°, 711 mm).

$C_{31}H_{34}O_2N_4$	Ber.	C 75,26	H 6,93	N 11,34
	Gef.	„ 75,21	„ 6,64	„ 11,05.

Pyrrohämin 12.

Das Porphyrin wird in Eisessig gelöst und auf dem Wasserbade mit überschüssiger Eisessig–Ferroacetatlösung solange erwärmt, bis die Porphyrinfarbe völlig verschwunden ist. Man gibt dann die Hälfte des Eisessigvolumens an Chloroform zu und läßt langsam 10—15 Tropfen einer gesättigten Kochsalzlösung zutropfen. Es wird dann solange weiter erwärmt, bis das Chloroform zum großen Teil verdampft ist. Nach längerem Stehen krystallisiert das Hämin in prachtvollen stahlblauen Stäbchen aus, die in schmalerer und breiterer Ausbildungsform vorkommen.

4,745 mg Subst.: 0,641 mg Fe_2O_3. — 2,735 mg Subst.: 0,232 ccm N (21°, 721 mm).

Digitized by Google

$C_{31}H_{32}O_2N_4FeCl$	Ber.	Fe 9,57	N 9,60
	Gef.	„ 9,45	„ 9,36.

Pyrroporphyrin-12-methylester.

Der Ester wurde in der üblichen Weise durch $^1/_2$ stündige Einwirkung von Methylalkohol–HCl in der Siedehitze und anschließendes Fraktionieren und Krystallisieren aus Äther rein erhalten. Er krystallisiert aus Äther in prismatischen Stäbchen, aus Pyridin–Methylalkohol in rautenförmigen Täfelchen, an denen je zwei Kanten gerade, bzw. kurvenartig ausgebildet sind. Er schmilzt bei 242° (korr.). Der Mischschmelzpunkt mit analytischem Pyrroporphyrinmethylester ergibt eine Depression von 30—35° und liegt bei 205—210°.

4,870 mg Subst.: 13,550 mg CO_2, 3,125 mg H_2O. — 4,310 mg Subst.: 0,424 ccm N (17°, 708 mm).

$C_{32}H_{36}O_2N_4$	Ber.	C 75,54	H 7,14	N 11,02
	Gef.	„ 75,88	„ 7,18	„ 10,78.

Hämin des Esters. Es wurde analog dem des freien Porphyrins unter Zusatz von Chloroform dargestellt. Es krystallisiert in prachtvollen, blauschwarzen, prismatischen Stäbchen vom Schmelzp. 260° (korr.), (bei 130° i. V. getr.).

4,368 mg Subst.: 10,313 mg CO_2, 2,425 mg H_2O, 0,600 mg Fe_2O_3. — 3,300 mg Subst.: 0,260 ccm N (16°, 715 mm).

$C_{32}H_{34}O_2N_4FeCl$	Ber.	C 64,26	H 5,73	N 9,38	Fe 9,34
	Gef.	„ 64,39	„ 6,21	„ 9,02	„ 9,60.

Brompyrroporphyrin 12.

Das bei der Porphyrinschmelze erhaltene Brompyrroporphyrin wurde zweimal aus Pyridin–Methylalkohol umkrystallisiert, bei 100° im Vakuum gewichtskonstant getrocknet und zur Analyse gebracht. Es krystallisiert aus Äther in schräg abgeschnittenen, flachen, prismatischen Stäbchen. Die Salzsäurezahl ist 7,5. Eine Lösung des Brompyrroporphyrins 12 in Pyridin–Äther wurde mit einer Vergleichslösung von Brompyrroporphyrin 15 übereinander projiziert. Die Spektra waren völlig identisch.

5,510 mg Subst.: 13,200 mg CO_2, 2,780 mg H_2O. — 2,735 mg Subst.: 0,232 ccm N (21°, 721 mm). — 4,605 mg Subst.: 1,48 mg AgBr.

Digitized by Google

$C_{31}H_{33}O_2N_4Br$	Ber.	C 64,96	H 5,79	N 9,75	Br 13,90
	Gef.	„ 65,34	„ 5,65	„ 9,76	„ 13,67.

Kupfersalz. Eine Lösung von Brompyrroporphyrin 12 in Pyridin wird mit einer heißen Lösung von Kupferacetat in Eisessig versetzt. Man erwärmt das Gemisch noch kurze Zeit auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten krystallisiert allmählich das Kupfersalz in roten Nädelchen aus (bei 80° i. V getr.).

4,694 mg Subst.: 10,07 mg CO_2, 2,03 mg H_2O. — 3,727 mg Subst.: 0,296 ccm N (16°, 718 mm). — 8,053 mg Subst.: 2,359 mg AgBr.

$C_{31}H_{31}O_2N_4BrCu$	Ber.	C 58,62	H 4,88	N 8,83	Br 12,61
	Gef.	„ 58,48	„ 4,84	„ 8,86	„ 12,65.

Methylester. Das Brompyrroporphyrin 12 wurde in der üblichen Weise mit Methylalkohol-HCl in der Siedehitze verestert. Der Ester wurde mehrfach aus Pyridin-Methylalkohol umkrystallisiert. Seine Salzsäurezahl ist 9. Der Schmelzpunkt ist 304° (korr.). Der Mischschmelzpunkt mit Brompyrroporphyrin 15-methylester ergab eine Depression von 16° und liegt bei 245°. Der Ester krystallisiert aus Äther in langen, nach einer Seite spitz auskeilenden Nadeln, die auf der anderen Seite breiter endigen und schräg abgeschnitten sind (bei 80° i. V. getr.).

4,580 mg Subst.: 10,945 mg CO_2, 2,530 mg H_2O. — 3,340 mg Subst.: 0,286 ccm N (16°, 708 mm). — 4,070 mg Subst.: 1,27 mg AgBr.

$C_{32}H_{35}O_2N_4Br$	Ber.	C 65,40	H 5,98	N 9,54	Br 13,61
	Gef.	„ 65,17	„ 6,18	„ 9,42	„ 13,30.

Kupfersalz des Methylesters. Es wurde in der üblichen Weise durch Zugabe einer Kupferacetat-Eisessiglösung zu einer Lösung des Esters in Pyridin dargestellt. Es krystallisiert in roten Nädelchen vom Schmelzp. 259° (korr.) (bei 80° i. V. getr.).

4,349 mg Subst.: 9,32 mg CO_2, 2,10 mg H_2O. — 3,470 mg Subst.: 0,265 ccm N (17°, 716 mm). — 5,795 mg Subst.: 1,730 mg AgBr.

$C_{32}H_{33}O_2N_4BrCu$	Ber.	C 59,19	H 5,13	N 8,63	Br 12,32
	Gef.	„ 58,77	„ 5,42	„ 8,47	„ 12,70.

4,3′,5′-Trimethyl-3-äthyl-5,4′-dibrom-pyrromethenbromhydrat.

5 g 4,3′5′-Trimethyl-3-äthyl-4′-brom-5-carbonsäure-pyrromethenbromhydrat[1]) werden mit 30 ccm Ameisensäure und 6,5 g Brom versetzt. Nach Beendigung der dabei auftretenden stürmischen CO_2-Entwicklung wird auf dem siedenden Wasserbade bis zum Aufhören der HBr-Entwicklung bromiert. Man läßt nach dem Erkalten mehrere Stunden

[1]) A. 480, 134 (1930).

Digitized by Google

stehen, filtriert den Bromkörper ab, wäscht mit Eisessig und nachher mit Äther aus. Das doppelt gebromte Methen krystallisiert aus Aceton in derben, grünen Blättchen, die sich bei 215° schwarz färben. Es wurde zur Analyse zweimal aus sehr viel Eisessig und einmal aus Aceton umkrystallisiert (bei 45° i. V. getr.).

4,637 mg Subst.: 6,29 mg CO_2, 1,44 mg H_2O. — 10,275 mg Subst.: 12,640 mg AgBr. — 3,178 mg Subst.: 0,186 ccm N (17°, 728 mm).

$C_{14}H_{17}N_2Br_3$	Ber.	C 37,08	H 3,75	N 6,17	Br 53,00
	Gef.	„ 36,99	„ 3,48	„ 6,34	„ 52,35.

3-Äthyl-4, 3' 5'-trimethyl-5-carboxy-4'-propionsäure-pyrromethenbromhydrat (IV).

1 g 2-Carboxy-3-methyl-4-äthyl-5-formylpyrrol werden mit 0,92 g Kryptopyrrolcarbonsäure und ein paar Tropfen Alkohol zu einem dicken Brei angerührt. Man stellt das Gemisch in Kältemischung und gibt 1 ccm 48-proc. in Kältemischung gekühlte HBr auf einmal hinzu. Nach kurzem Reiben muß das Methenbromhydrat auskrystallisieren, denn nach einiger Zeit tritt stürmische Decarboxylierung ein und es ist bis jetzt nicht gelungen, dann noch ein krystallisiertes Methen zu erhalten. Ein großer Überschuß HBr ist dringend erforderlich, da dadurch die Decarboxylierung hintangehalten wird. Das Methenbromhydrat ist gut getrocknet recht haltbar, doch empfiehlt es sich, dasselbe bald weiter zu verarbeiten. Es krystallisiert in gelbroten Nadeln, die sich bei 165° schwarz färben und bei 170° zersetzen. Ausbeute 1,5—2 g. Umkrystallisieren aus Eisessig war erfolglos und führte zu wenig befriedigenden Analysenwerten.

3-Äthyl-4,3' 5'-trimethyl-5-brom-4'-propionsäure-pyrromethenbromhydrat.

1 g Methenbromhydrat IV wird mit 1 ccm Eisessig angerührt und mit 2 ccm einer Brom-Eisessiglösung, enthaltend 50 g Brom in 100 ccm, bei 70° bis zum Aufhören der HBr-Entwicklung bromiert. Ameisensäure als Lösungsmittel an Stelle von Eisessig erwies sich als wesentlich vorteilhafter. Nach dem Erkalten krystallisiert das gebromte Methen bald

Digitized by Google

aus. Man läßt einige Stunden stehen, filtriert ab, wäscht mit wenig Eisessig und zum Schluß mit Äther nach. Aus Eisessig krystallisiert das Methenbromhydrat in prachtvollen zinnoberroten Nadeln, die sich bei 190° schwarz färben und bei 216° zersetzen. Ausbeute mindestens 1 g Bromkörper (bei 45° i. V. getr.).

4,715, 4,230 mg Subst.: 7,775, 7,010 mg CO_2, 1,975, 1,910 mg H_2O. — 4,053, 3,247 mg Subst.: 0,227 (16°, 724 mm), 0,176 (18°, 721 mm) ccm N_2. — 17,959, 6,148 mg Subst.: 15,060, 5,160 mg AgBr.

$C_{17}H_{22}N_2BrO_2$

Ber.	C 45,67	H 4,94	N 6,28	Br 35,90
Gef.	„ 44,97, 45,20	„ 4,69, 5,05	„ 6,30, 6,03	„ 35,69, 35,72.

Pyrroporphyrin 2.

5,5 g 4,3′5′-Trimethyl-3-äthyl-5,4′-dibrom-pyrromethenbromhydrat und 4,5 g des 4,3′,5′-Trimethyl-3-äthyl-5-brom-4′-propionsäure-pyrromethenbromhydrats werden innig miteinander verrieben und in eine 130° heiße Schmelze von 20 g Brenzweinsäure eingetragen. Die Verschmelzung und Aufarbeitung geschieht völlig analog der des Pyrroporphyrins 12. Ausbeute an Pyrroporphyrin etwa 10 Proc. d. Th.

Das aus dem Äther auskrystallisierte *Pyrroporphyrin* 2 wurde zur Analyse zweimal aus Pyridin–Methylalkohol umkrystallisiert und bei 90° im Vakuum konstant getrocknet. Die Salzsäurezahl ist 1,3. Es neigt zur Bildung übersättigter Lösungen in Äther. Aus Pyridin–Methylalkohol wird es in rhombischen Plättchen mit 2 geraden und 2 kurvenartig gebildeten Kanten erhalten.

Eine Lösung des Porphyrins in Pyridin-Äther wurde mit einer Vergleichslösung von analytischem Pyrroporphyrin übereinander projiziert und erwies sich als völlig identisch.

4,967 mg Subst.: 13,67 mg CO_2, 3,26 mg H_2O. — 3,460 mg Subst. 0,343 ccm N (17°, 717 mm).

$C_{31}H_{34}O_2N_4$	Ber.	C 75,26	H 6,93	N 11,34
	Gef.	„ 75,06	„ 7,35	„ 11,01.

Hämin. Das Hämin wurde genau wie beim Pyrroporphyrin 12 beschrieben dargestellt. Es krystallisiert in schwarzblauen, parallelogrammförmigen Täfelchen (bei 130° i. V. getr.).

Digitized by Google

4,753 mg Subst.: 11,03 mg CO_2, 2,46 mg H_2O, 0,680 mg Fe_2O_3. — 4,653 mg Subst.: 0,640 mg Fe_2O_3. — 5,310 mg Subst.: 0,462 ccm N (22°, 717 mm).

$C_{31}H_{32}O_2N_4FeCl$	Ber.	C 63,74	H 5,53	N 9,60	Fe 9,57			
	Gef.	„ 63,27	„ 5,79	„ 9,50	„ 10,00, 9,62.			

Methylester. Wurde in der üblichen Weise mit Methylalkohol HCl in der Siedehitze dargestellt. Er krystallisiert aus Äther in makroskopischen Nadeln vom Schmelzp. 229° (korr.). Mischschmelzpunkt mit analytischem Pyrroporphyrin-methylester ergab eine Depression von 30° und liegt bei 197°.

4,085 mg Subst.: 11,285 mg CO_2, 2,570 mg H_2O. — 3,956 mg Subst.: 0,394 ccm N (19°, 717 mm).

$C_{32}H_{36}O_2N_4$	Ber.	C 75,54	H 7,14	N 11,02
	Gef.	„ 75,34	„ 7,04	„ 10,96.

Hämin des Esters. Das Hämin wurde in der gewohnten Weise durch Versetzen einer Lösung des Esters in Eisessig mit Ferroacetat-Eisessiglösung gewonnen. Es krystallisiert in schwarzblauen Stäbchen, die bei 265° schmelzen (bei 130° i. V. getr.).

4,349 mg Subst.: 10,25 mg CO_2, 2,16 mg H_2O, 0,611 mg Fe_2O_3. — 3,858 mg Subst.: 0,335 ccm N (25°, 724 mm).

$C_{32}H_{34}O_2N_4FeCl$	Ber.	C 64,26	H 5,73	N 9,38	Fe 9,34
	Gef.	„ 64,27	„ 5,56	„ 9,48	„ 9,82.

Brom-pyrroporphyrin 2.

Das bei der Porphyrinschmelze erhaltene Brompyrroporphyrin wurde aus Pyridin–Methylalkohol zweimal umkrystallisiert und bei 100° im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrocknet und zur Analyse gebracht. Es krystallisiert aus Äther in schräg abgeschnittenen prismatischen Stäbchen von roter Farbe. Die Salzsäurezahl ist 7,5.

Eine Lösung des Brompyrroporphyrins 2 in Pyridin–Äther wurde mit einer Vergleichslösung von Brompyrroporphyrin 15 übereinander projiziert. Die Spektra waren völlig identisch.

4,490 mg Subst.: 10,63 mg CO_2, 2,48 mg H_2O. — 6,715 mg Subst.: 2,190 mg AgBr. — 4,490 mg Subst.: 0,397 ccm N (22°, 722 mm).

$C_{31}H_{33}O_2N_4Br$	Ber.	C 64,96	H 5,79	N 9,75	Br 13,90
	Gef.	„ 64,57	„ 6,18	„ 9,72	„ 13,88.

Kupfersalz. Es wurde in der üblichen Weise durch Versetzen einer heißen Lösung des Porphyrins in Pyridin mit einer heißen Eis-

Digitized by Google

essig-Kupferacetatlösung und kurzes Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbad erhalten. Es krystallisiert in prachtvoll roten Nädelchen (bei 80° i. V getr.).

4,632 mg Subst.: 9,91 mg CO_2, 2,19 mg H_2O. — 4,595 mg Subst.: 0,372 ccm N (22°, 722 mm) — 6,615 mg Subst.: 1,960 mg AgBr.

$C_{31}H_{31}O_2N_4BrCu$	Ber.	C 58,62	H 4,88	N 8,83	Br 12,61
	Gef.	„ 58,42	„ 5,30	„ 8,90	„ 12,61.

Methylester. In der üblichen Weise durch $^1/_2$ stündige Einwirkung von Methylalkohol-HCl in der Siedehitze erhalten. Krystallisiert aus Äther in langen prismatischen Stäbchen, die bei 291° schmelzen. Der Mischschmelzpunkt mit Brompyrroporphyrin-15-methylester zeigte eine Depression von 45° und liegt bei 237—245° (bei 100° i. V. getr.).

4,681 mg Subst.: 11,22 mg CO_2, 2,51 mg H_2O. — 5,350 mg Subst.: 1,690 mg AgBr. — 3,675 mg Subst.: 0,314 ccm N (22°, 722 mm).

$C_{32}H_{35}O_2N_4Br$	Ber.	C 65,40	H 5,98	N 9,54	Br 13,61
	Gef.	„ 65,37	„ 6,00	„ 9,39	„ 13,45.

Kupfersalz des Methylesters. Wurde in der so oft beschriebenen Weise dargestellt. Es krystallisiert in roten Nädelchen, die bei 235° (korr.) schmelzen (bei 80° i. V. getr.).

5,848 mg Subst.: 12,65 mg CO_2, 3,18 mg H_2O. — 7,944 mg Subst.: 2,320 mg AgBr. — 2,910 mg Subst.: 0,225 ccm N (19°, 720 mm).

$C_{32}H_{33}O_2N_4BrCu$	Ber.	C 59,19	H 5,13	N 8,63	Br 12,32
	Gef.	„ 59,02	„ 6,08	„ 8,56	„ 12,43.

Pyrroporphyrin 3.

4,5 g 4,3',5'-Trimethyl-3-äthyl-5-brom-4'-propionsäure-pyrromethen-bromhydrat und 5,5 g 4,3',5'-Trimethyl-3,5-dibrom-4'-äthyl-pyrromethenbromhydrat werden innig miteinander verrieben, in eine 130° heiße Schmelze von 20 g Brenzweinsäure eingetragen und genau wie für Pyrroporphyrin 12 angegeben verschmolzen und aufgearbeitet. Es ist bei der Trennung von Mesoporphyrin II nur zu beachten, daß auch das Pyrroporphyrin 3 in Ammoniak löslich ist. Man muß unbedingt eine größere NH_3-Konzentration vermeiden. Mit der angegebenen Konzentration von 0,005-proc. NH_3 gelingt die Trennung auch hier glatt. Ausbeute an Pyrroporphyrin etwa 10 Proc. der Theorie.

Das aus dem Äther auskrystallisierte Pyrroporphyrin wurde zur Analyse zweimal aus Pyridin–Methylalkohol umkrystallisiert und bei 90° im Vakuum konstant getrocknet.

Digitized by Google

Es neigt zur Bildung übersättigter Lösung in Äther. Aus Pyridin–Methylalkohol krystallisiert es in gerade abgeschnittenen Prismen und ist in seiner Krystallform dem analytischen Pyrroporphyrin zum Verwechseln ähnlich. Aus Äther wird es in langen Nadeln erhalten.

Eine Lösung des Porphyrins in Pyridin–Äther wurde mit einer Vergleichslösung von analytischem Pyrroporphyrin übereinander projiziert. Die Spektra waren völlig identisch.

4,090 mg Subst.: 11,270 mg CO_2, 2,445 mg H_2O. — 2,778 mg Subst.: 0,291 ccm N (18°, 711 mm).

$C_{31}H_{34}O_2N_4$	Ber.	C 75,26	H 6,93	N 11,34
	Gef.	„ 75,15	„ 6,69	„ 11,49.

Hämin. Es wurde in der für das Isopyrroporphyrin 12 beschriebenen Weise völlig analog dargestellt. Es krystallisiert in schwarzblauen Stäbchen.

4,112 mg Subst.: 9,62 mg CO_2, 2,01 mg H_2O, 0,590 mg Fe_2O_3. — 3,185 mg Subst.: 0,274 ccm N (23°, 721 mm).

$C_{31}H_{32}O_2N_4FeCl$	Ber.	C 63,74	H 5,53	N 9,60	Fe 9,57
	Gef.	„ 63,83	„ 5,47	„ 9,41	„ 10,03.

Methylester. Darstellung wie üblich. Er krystallisiert aus Pyridin–Methylalkohol in langen Prismen und auch in prismatischen Tafeln, die bei 219° (korr.) schmelzen. Der Mischschmelzpunkt mit analytischem Pyrroporphyrin-methylester ergab eine Depression von 30° und liegt bei 185° (bei 100° i. V. getr.).

4,067 mg Subst.: 11,285 mg CO_2, 2,475 mg H_2O. — 3,015 mg Subst.: 0,294 ccm N (16°, 708 mm).

$C_{32}H_{36}O_2N_4$	Ber.	C 75,54	H 7,14	N 11,02
	Gef.	„ 75,68	„ 6,75	„ 10,73.

Hämin des Methylesters. Darstellung wie bei Pyrroporphyrin 12 genau beschrieben. Es krystallisiert in schwarzblauen, parallelogrammförmigen Täfelchen, die bei 274° (korr.) schmelzen (bei 130° i. V. getr.).

4,002 mg Subst.: 9,41 mg CO_2, 2,05 mg H_2O, 0,580 mg Fe_2O_3. — 2,635 mg Subst.: 0,208 ccm N (16°, 719 mm).

$C_{32}H_{34}O_2N_4FeCl$	Ber.	C 64,26	H 5,73	N 9,38	Fe 9,34
	Gef.	„ 64,12	„ 5,73	„ 9,03	„ 10,14.

Brompyrroporphyrin 3.

Das bei der Porphyrinschmelze erhaltene Brompyrroporphyrin wurde aus Pyridin–Methylalkohol zweimal um-

Digitized by Google

krystallisiert und für die Analyse bei 100° im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es krystallisiert aus Pyridin–Methylalkohol in rhombischen Plättchen, an denen zwei gegenüberliegende Kanten kurvenartig, die beiden anderen gerade ausgebildet sind.

Eine Lösung des Porphyrins in Pyridin–Äther wurde mit einer Vergleichslösung von Brompyrroporphyrin (15) übereinander projiziert. Die Spektra waren völlig identisch.

4,560 mg Subst.: 10,835 mg CO_2, 2,440 mg H_2O. — 4,250 mg Subst.: 0,378 ccm N (17°, 710 mm). — 7,010 mg Subst.: 2,200 mg AgBr.

$C_{31}H_{33}O_2N_4Br$	Ber.	C 64,96	H 5,79	N 9,75	Br 13,90
	Gef.	„ 64,80	„ 5,99	„ 9,78	„ 13,35.

Kupfersalz. Darstellung wie des öfteren beschrieben. Es krystallisiert in roten Nädelchen (bei 80° i. V. getr.).

5,002 mg Subst.: 10,73 mg CO_2, 2,26 mg H_2O. — 3,348 mg Subst.: 0,268 ccm N (16°, 708 mm). — 6,325 mg Subst.: 1,910 mg AgBr.

$C_{31}H_{31}O_2N_4BrCu$	Ber.	C 58,62	H 4,88	N 8,83	Br 12,61
	Gef.	„ 58,49	„ 5,06	„ 8,57	„ 12,85.

Methylester. Dargestellt in der üblichen Weise. Er krystallisiert aus Pyridin–Methylalkohol in breiten, flachen Stäbchen, mit meist schlecht ausgebildeten Endigungen, die abgeschrägt sind. Der Ester schmilzt bei 254° (korr.) und gibt mit analytischem Brompyrroporphyrinester eine Depression von 30° (bei 100° i. V. getr.).

5,207 mg Subst.: 12,530 mg CO_2, 2,770 mg H_2O. — 4,105 mg Subst.: 0,344 ccm N (17°, 720 mm). — 5,020 mg Subst.: 1,590 mg AgBr.

$C_{32}H_{35}O_2N_4Br$	Ber.	C 65,40	H 5,98	N 9,54	Br 13,61
	Gef.	„ 65,63	„ 5,95	„ 9,78	„ 13,48.

Kupfersalz des Methylesters. Krystallisiert in roten Nädelchen, die bei 230° (korr.) schmelzen (bei 80° i. V. getr.).

4,268 mg Subst.: 9,26 mg CO_2, 1,94 mg H_2O. — 3,945 mg Subst.: 0,304 ccm N (16°, 719 mm). — 4,967 mg Subst.: 1,425 mg AgBr.

$C_{32}H_{33}O_2N_4BrCu$	Ber.	C 59,19	H 5,13	N 8,63	Br 12,32
	Gef.	„ 59,17	„ 5,09	„ 8,61	„ 12,21.

4,3'5'-Trimethyl-3-propionsäure-5-carboxy-pyrromethenbromhydrat. VII.

0,5 g 2-Carboxy-3-methyl-4-propionsäure-5-formylpyrrol werden fein gepulvert mit 0,22 g 2,4-Dimethylpyrrol und ein paar Tropfen Eisessig versetzt. Man kühlt das Ganze und gibt unter ständigem Reiben ein paar Tropfen 48-proc.

Digitized by Google

HBr hinzu. Wenn das Bromhydrat auskrystallisiert ist, wird es alsbald abfiltriert und mit Eisessig–Äther gewaschen. Der Körper ist ziemlich zersetzlich und läßt sich durch Umkrystallisieren schwer reinigen. Rote Nädelchen, die sich bei 168° unter Schwarzfärbung zersetzen. Ausbeute: 0,6 g Bromhydrat.

Zur Analyse wurde das Bromhydrat mehrfach in Eisessig aufgeschlämmt und abfiltriert (bei 50° i. V. getr.).

4,580 mg Subst.: 8,510 mg CO_2, 2,420 mg H_2O. — 3,023 mg Subst.: 0,216 ccm N (20°, 728 mm). — 5,628 mg Subst.: 2,70 mg AgBr.

$C_{16}H_{19}N_2O_4Br$	Ber.	C 50,13	H 5,00	N 7,31	Br 20,86
	Gef.	„ 50,67	„ 5,91	„ 7,97	„ 20,42

Zweite Synthese von Pyrroporphyrin 3.

0,1 g 4,3′5′-Trimethyl-3-propionsäure-5-carboxy-pyrromethenbromhydrat werden mit 0,15 g gebromtem in Chloroform leicht löslichem Kryptopyrrolmethen (3,4′-Diäthyl-4,3′-dimethyl-5-brom-5′-brommethyl-pyrromethenbromhydrat) und 1 g Bernsteinsäure innig verrieben. Das Gemisch wird im Reagenzglas in ein auf 210° erhitztes Ölbad eingetragen und 10 Minuten darin gelassen. Nach dem Erkalten wird die Schmelze gepulvert, mit Wasser ausgekocht, abfiltriert und der Rückstand so lange mit 10-proc. Salzsäure ausgekocht, als Porphyrin in dieselbe hineingeht. Aus der salzsauren Lösung wird das Porphyrin in Äther getrieben. Nach dem Waschen des Äthers mit viel Wasser wird das Pyrroporphyrin mit Natronlauge ausgeflockt und dadurch vom Ätioporphyrin getrennt. Das Natriumsalz wird wieder in Salzsäure gelöst, in Äther getrieben und durch ein zweites Ausflocken mit NaOH von den letzten Spuren Ätioporphyrin befreit. Die endgültige Reinigung geschieht dann durch anschließendes Fraktionieren mit Äther–Salzsäure. Das so gewonnene Pyrroporphyrin war in Krystallform und in seinen spektroskopischen Eigenschaften mit einem auf anderem Weg synthetisierten Präparat vollkommen identisch.

Der Methylester zeigte nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Pyridin–Methylalkohol den Schmelzpunkt 218° (korr.). Mischschmelzpunkt mit dem Vergleichspräparat ohne Depression.

Digitized by Google

4,020 mg Subst.: 11,140 mg CO_2, 2,835 mg H_2O.

$C_{32}H_{36}N_4O_2$ Ber. C 75,54 H 7,14 Gef. C 75,58 H 7,89.

Deutero-ätioporphyrin II.

Die salzsauren Lösungen des bei der Synthese der Pyrroporphyrine 12 und 3 aus dem 4,3′5′-Trimethyl-4′-äthyl-3,5-dibrompyrromethen-bromhydrat nebenbei entstehenden Deutero- bzw. Bromdeutero-ätioporphyrins wurden vereint und miteinander aufgearbeitet. Das gesamte Porphyrin wird aus der salzsauren Lösung mit Natronlauge in Äther getrieben, der Äther wird mit Wasser gewaschen und anschließend mehrmals gut mit 10-proc. NaOH durchgeschüttelt, um die letzten Reste von Meso-, Pyrro- und Brompyrroporphyrin abzuscheiden. Durch Ausziehen des Äthers mit 5-proc. HCl wird das Deutero-ätioporphyrin, mit 10-proc. HCl das Monobrom-deutero-ätioporphyrin erhalten. Durch nochmaliges Fraktionieren mit Salzsäure der angegebenen Konzentration werden die beiden Porphyrine völlig rein gewonnen. Die Porphyrine erhält man aus ihrer ätherischen Lösung durch Einengen derselben prachtvoll krystallisiert.

Das aus der 5-proc. Salzsäurefraktion stammende Deutero-ätioporphyrin wurde aus Äther in prachtvollen, stahlblauen, rautenförmigen Täfelchen erhalten.

Zur Analyse wurde es nochmals über Salzsäure–Äther gereinigt. Die Salzsäurezahl ist 1,75 (bei 100° i. V. getr.).

4,320 mg Subst.: 12,600 mg CO_2 2,895 mg H_2O. — 2,770 mg Subst.: 0,336 ccm N (20°, 721 mm).

$C_{28}H_{30}N_4$ Ber. C 79,58 H 7,15 N 13,27
Gef. „ 79,54 „ 7,50 „ 13,41.

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. $\underbrace{625{,}5—618{,}7}_{622{,}1}$; II. Schatten 610,4; III. Schatten 595;

IV. $\underbrace{580—575}_{577{,}5}$ . . . $\underbrace{569—564{,}3}_{566{,}5}$ . . . 557; V. $\underbrace{537—523{,}6}_{530{,}3}$ . . . 519;

VI. $\underbrace{518—479}_{498{,}5}$ (verwaschen); E.-Abs. 430.

Reihenfolge der Intensität: VI, V, IV, I, II, III.

Hämin. Das Eisensalz wurde völlig analog dem Pyrrohämin dargestellt. Es krystallisiert in schönen, blau-

Digitized by Google

schwarzen Rauten, die bei 100° im Vakuum zur Analyse gewichtskonstant getrocknet wurden.

4,965 mg Subst.: 0,778 mg Fe_2O_3. — 3,007 mg Subst.: 0,284 ccm N. (19°, 720 mm).

$C_{28}H_{28}N_4FeCl$ Ber. Fe 10,90 N 10,93 Gef. Fe 10,93 N 10,46

Das in der 10-proc. Salzsäurefraktion enthaltene *Monobrom-deutero-ätioporphyrin* wurde aus Äther in roten prismatischen Stäbchen erhalten. Salzsäurezahl 8.

Zur Analyse wurde es aus Pyridin–Methylalkohol umkrystallisiert (bei 100° i. V. getr.).

5,380 mg Subst.: 13,29 mg CO_2, 3,00 mg H_2O. — 5,975 mg Subst.: 2,210 mg AgBr. — 3,335 mg Subst.: 0,335 ccm N (22°, 721 mm).

$C_{28}H_{29}N_4Br$	Ber.	C 67,93	H 4,63	N 11,30	Br 16,14
	Gef.	„ 67,35	„ 6,08	„ 11,02	„ 15,74.

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. $\underbrace{622{,}5—619{,}0}_{620{,}7}$; II. 594,5 Schatten; III. 580 ..., $\underbrace{568{,}8—564{,}8}_{566{,}8}$ ... 560); IV. $\underbrace{540—530}_{535}$ ... 526; V. $\underbrace{511—490}_{500{,}5}$ (sehr unscharf); E.-Abs. 530.

Reihenfolge der Intensität: IV, V, III, I, II.

Das *Kupfersalz* wurde durch Versetzen von heißen Lösungen des Porphyrins mit in Eisessig gelöstem Kupferacetat und durch kurzes Erwärmen des Gemisches in schönen roten Nädelchen bereitet.

4,834 mg Subst.: 10,62 mg CO_2, 2,29 mg H_2O. — 3,677 mg Subst.: 0,340 ccm N (21°, 722 mm). — 7,670 mg Subst.: 2,445 mg AgBr.

$C_{28}H_{27}N_4BrCu$	Ber.	C 59,73	H 4,83	N 9,95	Br 14,20
	Gef.	„ 59,91	„ 5,30	„ 10,20	„ 13,56.

Als Nebenprodukt entsteht vermutlich hier wie bei der zweiten Synthese Dibrom-deutero-ätioporphyrin II, das durch Kollidin aus der Schmelze extrahierbar ist.

2. Synthese von Deutero-ätioporphyrin II.

Die salzsaure Lösung des bei der Synthese von Pyrroporphyrin 2 aus dem 4,3′5′-Trimethyl-3-äthyl-4′5-dibrompyrromethen-bromhydrat nebenher entstehenden Deuteroätioporphyrins II wurde in der gleichen Weise wie oben angegeben aufgearbeitet.

Das auf diesem Wege gewonnene Deutero-ätioporphyrin war mit dem auf dem anderen Wege erhaltenen Material in bezug auf Krystallform und Spektrum völlig identisch (bei 100° i. V. getr.).

5,120 mg Subst.: 14,84 mg CO_2, 3,34 mg H_2O. — 3,430 mg Subst.: 0,426 ccm N (22°, 712 mm).

Digitized by Google

$C_{28}H_{30}N_4$	Ber.	C 79,58	H 7,15	N 13,27
	Gef.	„ 79,05	„ 7,36	„ 13,64.

Monobrom-deutero-ätioporphyrin II.

Das so gewonnene Produkt war mit dem auf anderem Wege synthetisierten Material völlig identisch in bezug auf Krystallform und Spektrum (bei 100° i. V. getr.).

4,710 mg Subst.: 11,63 mg CO_2, 2,56 mg H_2O. — 2,940 mg Subst.: 0,299 ccm N (21°, 723 mm). — 6,870 mg Subst.: 2,565 mg AgBr.

$C_{28}H_{29}N_4Br$	Ber.	C 67,93	H 4,63	N 11,30	Br 16,14
	Gef.	„ 67,36	„ 6,24	„ 11,23	„ 15,93.

Mesoporphyrin II.

0,6 g 3-Äthyl-4,3′5′-trimethyl-5-brom-4′-propionsäure-pyrromethen-bromhydrat wird in eine 130° heiße Schmelze von 2 g Brenzweinsäure eingetragen. Im Verlaufe von 15 Minuten wird allmählich auf 170° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Schmelze in Pyridin gelöst, die Pyridinlösung in überschüssige 10-proc. HCl gegossen, von ausgeflockten Verunreinigungen schnell abfiltriert, die salzsaure Lösung mit NaOH stark alkalisch gemacht, das ausgeflockte Mesoporphyrin–Natriumsalz abfiltriert, durch Kochen mit 10-proc. HCl wieder in Lösung gebracht und dann mit NaOH vorsichtig in viel Äther getrieben. Die ätherische Lösung wird mit viel destilliertem Wasser gut gewaschen, bis dasselbe farblos abläuft. Anschließend wird das Mesoporphyrin mit 10-proc. NaOH aus dem Äther ausgeflockt, abfiltriert, getrocknet und in der üblichen Weise mit Methylalkohol–HCl in der Siedehitze verestert. Der Dimethylester krystallisiert aus Pyridin–Methylalkohol in unregelmäßig begrenzten Plättchen vom Schmelzp. 228° (korr.). Mischschmelzpunkt mit analysiertem Material von H. Fischer und Lamatsch[1]) liegt ebenfalls bei 228°. Ausbeute: 15 Proc. Porphyrin (bei 100° i. V. getr.).

4,258 mg Subst.: 11,635 mg CO_2, 2,835 mg H_2O. — 3,331 mg Subst. 0,279 ccm N (13°, 727 mm).

$C_{36}H_{42}O_4N_4$	Ber.	C 72,72	H 7,07	N 9,42
	Gef.	„ 72,82	„ 7,46	„ 9,56.

[1]) A. **466**, 167 (1928).

Digitized by Google

3-Propionsäure-4, 5, 3'-trimethyl-4'-äthyl-pyrromethenbromhydrat.

1,6 g Hämopyrrolcarbonsäure-aldehyd wird mit 1 ccm Sprit und 0,9 g Opsopyrrol verrieben. Nach Zugabe von $^1/_2$ ccm 48-proc. HBr krystallisiert nach kurzem Reiben das Methenbromhydrat aus. Nach 2 Stunden wird abfiltriert, mit Eisessig und zum Schluß mit Äther gewaschen. Zur Analyse wurde aus Eisessig umkrystallisiert. Braune, prismatische Stäbchen, die sich bei 170° schwarz färben und bei 178° zersetzen. Ausbeute 2,1—2,5 g Methenbromhydrat (bei 45° i. V. getr.).

4,485 mg Subst.: 9,060 mg CO_2, 2,525 mg H_2O. — 3,507 mg Subst.: 0,253 ccm N (19°, 726 mm). — 10,706 mg Subst.: 5,400 mg AgBr.

$C_{17}H_{23}N_2BrO_2$	Ber.	C 55,60	H 6,27	N 7,63	Br 21,80
	Gef.	„ 55,09	„ 6,30	„ 8,05	„ 21,50.

3-Propionsäure-4,5,3'-trimethyl-4'-äthyl-5'-brom-pyrromethenbromhydrat.

1 g Methenbromhydrat wird mit 1 ccm Eisessig angerührt und nach Zugabe von 2 ccm einer Brom-Eisessiglösung, enthaltend 50 g Brom in 100 ccm, auf dem 70° warmen Wasserbad bis zum Nachlassen der HBr-Entwicklung bromiert. Nach dem Erkalten krystallisiert der Bromkörper alsbald aus. Man filtriert nach ein paar Stunden ab und wäscht mit Eisessig und Äther nach. Er krystallisiert meist in gelben verfilzten Nadeln, wurde aber auch schon in intensiv rot gefärbten Nadeln erhalten. Zersetzungsp. 204°. Ausbeute: 1,2 g gebromtes Methen (bei 45° i. V. getr.).

4,907 mg Subst.: 8,270 mg CO_2, 2,25 mg H_2O. — 3,305 mg Subst.: 0,186 ccm N (20°, 728 mm). — 7,913 mg Subst.: 6,580 mg AgBr.

$C_{17}H_{22}N_2Br_2O_2$	Ber.	C 45,72	H 4,72	N 6,34	Br 35,95
	Gef.	„ 45,97	„ 5,17	„ 6,28	„ 35,41.

2. *Synthese von Mesoporphyrin* II.

0,5 g 3-Propionsäure-4,5,3'-trimethyl-4'-äthyl-5'-brom-pyrromethenbromhydrat wurde genau wie oben für den anderen Weg zur Synthese des Mesoporphyrins II beschrieben, verschmolzen und aufgearbeitet. Ausbeute 12 Proc. Das freie Mesoporphyrin wurde durch Einengen der ätherischen Porphyrinlösung und zweimaliges Umkry-

Digitized by Google

stallisieren aus Pyridin–Methylalkohol rein erhalten. Es krystallisiert in elliptischen Nadeln (bei 100° i. V. getr.).

4,075 mg Subst.: 10,785 mg CO_2, 2,445 mg H_2O.

$C_{34}H_{38}N_4O_4$ Ber. C 72,08 H 6,71 Gef. C 72,18 H 6,71

Dimethylester. Aus Pyridin–Methylalkohol umkrystallisiert zeigt er den Schmelzp. 228° (korr.). Mischschmelzpunkt mit dem auf anderem Wege synthetisierten Material ergab keine Depression (bei 100° i. V. getr.).

4,380 mg Subst.: 11,660 mg CO_2, 2,550 mg H_2O. — 3,500 mg Subst.: 0,304 ccm N (18°, 710 mm).

$C_{36}H_{42}N_4O_4$ Ber. C 72,72 H 7,07 N 9,42
Gef. „ 72,60 „ 6,51 „ 9,49.

Versuche mit Kaliummethylat.

0,5 g 3,5,3′-Trimethyl-4-äthyl-4′-propionsäure-pyrromethenbromhydrat wurden mit 15 ccm frisch dargestelltem 6-proc. Kaliummethylat bei 180—185° im Bombenrohr $1^1/_2$ Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt mit starker HCl angesäuert, der Methylalkohol auf dem Wasserbad abgedampft und das Porphyrin aus der sauren Lösung durch festes Natriumacetat ausgeflockt. Das ausgeflockte Porphyrin wurde abfiltriert, auf dem Filter getrocknet und mit methylalkoholischer Salzsäure in der Siedehitze verestert. Aus Chloroform-Methylalkohol umkrystallisiert, zeigte der Ester den Schmelzp. 248° und gab mit *Koproporphyrin-I-tetramethylester* keine Depression. Das Porphyrin war in Salzsäurezahl, spektroskopisch und in seinen anderen Eigenschaften mit *Koproporphyrin* I vollständig identisch. Ausbeute 120 mg.

Der Bromkörper der carbäthoxylierten Kryptosäure ergab unter den gleichen Bedingungen ebenfalls, in schlechter Ausbeute allerdings, Koproporphyrin.

Digitized by Google

Einführung des Oxymethyl-, des Methylmalonsäure- und des Propionsäurerestes in Porphyrine[1]);

von *H. Fischer* und *Hans-Joachim Riedl.*

Mit 6 Figuren im Text.

(Eingelaufen am 15. August 1930.)

In Hämine mit freien Methingruppen läßt sich der Acetylrest mit guter Ausbeute einführen, wie vor kurzem am Beispiel des Deuterohämins und Pyrrohämins gezeigt wurde, und nach Enteisenung ist der Acetylrest sekundärer Umwandlung fähig, z. B. der Hydrierung zum sekundären Alkohol. Es lag nahe, diesen Weg weiter auszubauen zur Gewinnung von Porphyrinen mit Seitenketten, deren Synthese auf ringsynthetischem Wege auf Schwierigkeiten stoßen mußte. So ist z. B. das niedere Homologe des Hämatoporphyrins, das Porphyrin mit zwei Oxymethylgruppen, zweifellos sowohl vom chemischen wie vom biologischen Gesichtspunkt aus von Interesse, vom chemischen, weil Aussicht vorhanden ist, mit Hilfe der Oxymethylgruppe eine Verlängerung der Seitenkette vorzunehmen, vom biologischen, um zu prüfen, wie weit die giftige und sensibilisierende Wirkung des Hämatoporphyrins verstärkt oder abgeschwächt wird. Auf ringsynthetischem Wege müßten als Ausgangsmaterialien Oxymethylpyrrole dienen, die synthetisch zugänglich sind. Aber hier stellten sich schon vor der Gewinnung der Methene mannigfache Schwierigkeiten ein. Teils reagieren diese Alkohole direkt unter Methanbildung[2]), teils trat schon bei der Verseifung Ammoniakabspaltung ein.[3]) Wir ließen deshalb Chlormethyläther bei Gegenwart von Zinntetrachlorid auf Deuterohämin einwirken und in der Tat trat die gewünschte Reaktion in guter Ausbeute ein.

[1]) XXXII. Mitteilung über Porphyrinsythesen. XXXI. Mitteilung. H. Fischer u. Berg, A. **482**, 189 (1930).

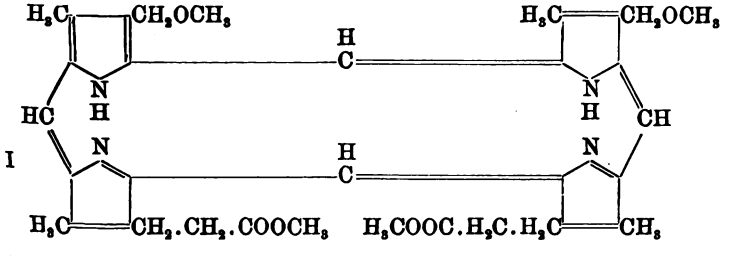
[2]) H. Fischer u. Nenitzescu, A. **443**, 113 (1925); H. Fischer u. Stern, A. **446**, 229 (1925).

[3]) H. Fischer, Halbig u. Walach, A. **457**, 245, 247 (1927).

Digitized by Google

Das Eisensalz des *1,3,5,8-Tetramethyl-6,7-dipropionsäure-2,4-dioxymethylporphins* wurde in schön krystallisiertem Zustand isoliert. Bei der Reaktion ist Verseifung eingetreten, denn die Methoxylbestimmung verlief negativ; dagegen ist in dem aus Eisessig umkrystallisierten Reaktionsprodukt ein Acetylrest enthalten, wie die Analyse und die direkte Bestimmung der durch Verseifung gewonnenen Essigsäure nach Kögl und Postowsky[1]) zeigt. Ähnliche Beobachtungen hat Willstätter beim Hämatoporphyrin[2]) gemacht. Das Hämochromogenspektrum stimmt annähernd mit dem des Koprohämins, Ätiohämins usw. überein, gegen Deuterohämin ist eine Verschiebung um 3,7 mμ eingetreten.

Das Dioxymethyl-deuteroporphyrin-Eisensalz läßt sich durch Behandlung mit Eisessig-Bromwasserstoff und Methylalkohol analog, wie Küster[3]) aus Hämin Tetramethylhämatoporphyrin gewonnen hat, in den Äther-Ester I überführen, der gut krystallisiert.



An Tetramethylhämatoporphyrin erinnert der Körper insofern, als auch hier verschiedene Schmelzpunkte beobachtet wurden. Es sollen deshalb größere Mengen gewonnen werden, um der Ursache der Erscheinung nachzugehen, die vielleicht mit der Konstitutionsanordnung des Ätioporphyrins III zusammenhängt, denn ähnliches ist bei zahlreichen Derivaten des Ätioporphyrins III beobachtet worden.

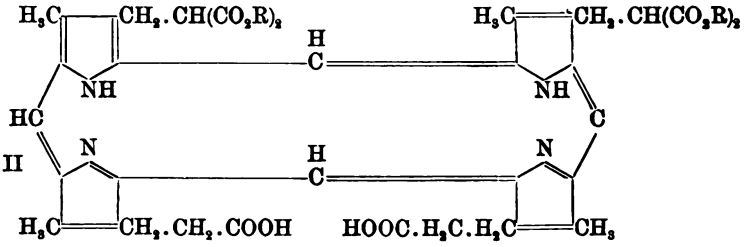
Daß dem neuen Porphyrin die angegebene Konstitution zukommt, insbesondere die beiden Methoxymethylgruppen eingetreten sind, haben wir scharf durch energische Reduktion

[1]) A. 440, 34 (1924).
[2]) H. 87, 475 (1913).
[3]) H. 86, 51 (1913).

Digitized by Google

mit Eisessig–Jodwasserstoff bewiesen. In der Basenfraktion konnte eindeutig 2,3,4-Trimethylpyrrol nachgewiesen werden, also sind 2 Methoxymethyl-Reste zu Methylgruppen reduziert worden. Die Überführung des Porphyrins selbst in das kürzlich beschriebene Hexamethyl-dipropionsäure-porphin[1]) soll versucht werden. Der Dimethoxymethyl-Körper gibt ein schön krystallisiertes Hämin, dessen Analyse gut auf die Theorie stimmende Werte gab.

Die Dimethoxymethyl-Verbindung führten wir nun mit Hilfe von Bromwasserstoff-Eisessig in das Bromid über, das als Bromhydrat gut kristallisiert; dessen Analyse stieß wegen seiner außerordentlichen Hygroskopicität auf große Schwierigkeiten. Die Analysen lassen aber an der Zusammensetzung keinen Zweifel, ebenso sein Verhalten gegen Kaliummalonester. Dieser mußte mit dem Bromkörper unter Bildung von II



reagieren und so mußte ein 1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-dimethylmalonsäure-6,7-dipropionsäure-porphin entstehen. In der Tat gelang die Reaktion in diesem Sinne und wir erhielten das neue Porphyrin als Hexamethylester sehr schön krystallisiert. Hier tritt wieder die Eigentümlichkeit verschiedener Schmelzpunkte auf. Auch der Äthylester krystallisiert gut. Die freie Hexacarbonsäure ist in Äther vollkommen unlöslich, eine Eigenschaft, die scheinbar alle Porphinmalonsäuren auszeichnet, wenigstens besitzen Uroporphyrin, ebenso Konchoporphyrin[2]) die gleiche Unlöslichkeit.

Der Methylester gibt ein schön krystallisiertes Eisensalz, spektral stimmt das Hämochromogen überein mit dem der oben beschriebenen Dioxymethyl-Verbindung.

---

[1]) H. Fischer u. E. Jordan, H. **191**, 36 (1930).
[2]) H. Fischer u. K. Jordan, H. **190**, 75 (1930).

Digitized by Google

Die Gewinnung der Hexacarbonsäure bietet ein erhebliches physiologisches Interesse, weil der Körper ein Zwischenprodukt zwischen Kopro- und Uroporphyrin III (letzteres ist noch nicht in der Natur beobachtet) darstellt und seine Isolierung nach Kenntnis der Eigenschaften wesentlich erleichtert ist. Deshalb haben wir den Ester der Hexacarbonsäure spektroskopisch in Chloroformlösung verglichen mit Uro-, Kopro- und Iso-uroporphyrin. Gegen Uroporphyrin ist eine geringfügige, aber deutliche Verschiebung nach Violett zu konstatieren, gegenüber Koproporphyrin nach Rot; mit Iso-uroporphyrin ergab sich Identität. Beim Vergleich der Chlorhydrate in Chloroform war der Hexaester gegen Uroporphyrinester nach Violett um etwa zwei $m\mu$, gegen Isoester um etwa ein $m\mu$ nach Violett, gegen Kopro nach Rot um den doppelten Betrag verschoben. Die nähere physiologische Untersuchung der Hexasäure insbesondere auf Sensibilisierung und Fixation auf in Entwicklung begriffene Knochen soll vorgenommen werden.

Vor kurzem wurde im Harn eines Porphyrikers Koproporphyrin III aufgefunden[1]) und sein Konstitutionsbeweis durch Synthese erbracht.[2]) Dekarboxyliert man die II entsprechende Säure, so mußte Koproporphyrin III resultieren. In der Tat gelang dies durch Erhitzen mit 1-proz. Salzsäure im Einschmelzrohr auf 180°, eine Reaktion, durch die wir vor kurzem eine Porphin-pentacarbonsäure, das Konchoporphyrin aus Muschelschalen, in Koproporphyrin I übergeführt haben. Die neugebildete Tetracarbonsäure ließ sich leicht verestern und der erhaltene Tetramethylester war in seinen Eigenschaften völlig identisch mit Koproporphyrinester III. Wieder traten die beiden Schmelzpunkte auf und die Mischschmelzpunkte mit Material der früheren Ringsynthese und mit dem Originalpräparat von Hijmans van den Bergh gaben keine Depression. Wir erblicken in diesen Feststellungen eine sehr wertvolle Bestätigung unserer früheren analytischen und synthetischen Untersuchungen. Die angegebene Methode soll auf weitere Hämine mit freien Methin-

[1]) Hijmans van den Bergh, Proc. **32**, 16 (1929).

[2]) H. Fischer, Platz u. Morgenroth, H. **182**, 272 (1929).

Digitized by Google

gruppen übertragen werden. Die Überführung von Pyrroporphyrin aus Chlorophyll in Mesoporphyrin aus Blutfarbstoff ist bereits gelungen. Ausführliche Mitteilung erfolgt demnächst.

Versuche.

Einwirkung von Chlormethyläther auf Deuterohämin.

2 g Deuterohämin werden fein gepulvert in 200 ccm Chlormethyläther aufgeschlämmt und unter Eiskühlung innerhalb 5 Min. mit 15 ccm Zinntetrachlorid tropfenweise versetzt. Man nimmt die dunkle Lösung hierauf aus der Kühlung und läßt sie noch unter häufigem Umschwenken bei gewöhnlicher Temperatur 10 Minuten stehen. Dann gießt man in Eiswasser und saugt nach einer Stunde das ausgeflockte Hämin ab. Man trocknet im Exsiccator. Ausbeute an Rohprodukt quantitativ. Zur Analyse wurde mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert und bei 60° im Vak. getrocknet. Wetzsteinförmige Krystalle. Schmilzt bei 270° noch nicht.

4,523 mg, 4,275 mg Subst.: 9,60 mg, 9,07 mg CO_2, 2,09 mg, 1,99 mg H_2O, 0,480 mg, 0,436 mg Fe_2O_3. — 3,165 mg Subst.: 0,186 ccm N (19°, 719 mm). — 6,910 mg Subst.: 1,42 mg AgCl. — 15,9 mg Subst.: 1,48 ccm Natronlauge vom Log $f = 0{,}29523$—2. Methoxylbestimmung negativ.

$C_{32}H_{31}O_6N_4ClFe(OC.CH_3)$ (701,6)

Ber.	C 58,15	H 4,88	N 7,98	Fe 7,96	Cl 5,05	$(OC.CH_3)$ 6,13
Gef.	„ 57,85	„ 5,17	„ 6,5	„ 7,42	„ 5,08	„ 7,9
	„ 57,85	„ 5,24		„ 7,13		

Trotz starken Glühens wurde zu wenig Stickstoff gefunden.

Hämochromogenspektrum: I. $\underbrace{553{,}8—544{,}8}_{549{,}3}$ . . . 538,0;

II. 529,0 . . . $\underbrace{522{,}2—517{,}5}_{519{,}8}$ . . . 507,3; E.-A. 440.

Intensität I, II.

Ätherester des Dioxymethyldeuteroporphyrins.

Das aus 2 g Deuterohämin erhaltene rohe Dioxymethyldeuterohämin wird mit 40 ccm Eisessig-HBr eingeschmolzen und bei 40° enteisent, was meist etwa 48 Stunden benötigt. Die tief rote Lösung, in der nur wenig Flocken vorhanden

Digitized by Google

sind, wird im Vakuum eingedampft, wobei die Badtemperatur 60° nicht überschreiten soll. Der Rückstand wird mit 40 ccm absolutem Methylalkohol 20 Min. auf 50° erwärmt. Diese Lösung läßt man erkalten und filtriert. Zum Filtrat gibt man eine Lösung von 1,6 g Ätzkali in 12 ccm Methylalkohol und läßt eine Stunde stehen, wobei sich neben Kaliumbromid das Porphyrin flockig abscheidet. Man filtriert und wäscht gründlich mit Methylalkohol und Wasser. Das Porphyrin wird im Exsiccator getrocknet und aus Chloroform–Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute etwa 1 g. Diese erste Krystallisation enthält noch geringe Mengen eines anderen Porphyrins, ist aber zur Weiterverarbeitung rein genug. Zur Analyse wurde 6 mal aus Chloroform–Methylalkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 202°. Wetzsteinförmige Krystalle (Fig. 1).

4,683 mg, 4,588 mg Subst. (im Vakuum bei 60° getrocknet): 11,785 mg, 11,54 mg CO_2, 2,710 mg, 2,79 mg H_2O. — 2,909 mg, 3,100 mg Subst.: 0,243 (20°, 708 mm), 0,248 (18°, 716 mm) ccm N. — 5,467 mg, 2,749 mg Subst.: 7,97 mg, 3,83 mg AgJ (korr.).

$C_{36}H_{42}O_6N_4$ (626,4)

Ber.	C 68,97	H 6,76	N 8,95	OCH_3 19,81
Gef.	„ 68,63, 68,58	„ 6,47, 6,80	„ 9,07, 8,84	„ 19,27, 18,49.

Bei einem späteren Ansatz zeigte der Ätherester einen anderen Schmelzpunkt. Er schmolz bei 215°, sinterte aber schon bei 202° (auch

Fig. 1. Äther-ester von Dioxymethyl-deuteroporphyrin.

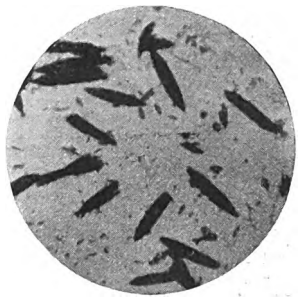


Fig. 2. Eisensalz des Äther-esters von Dioxymethyl-deuteroporphyrin.

bei mehrmaligem Umkrystallisieren). Das oben analysierte Produkt vom Schmelzp. 202° schmolz nach mehrmonatlichem Lagern bei 212° nach vorheriger Sinterung bei 202°. Die zweiten der oben angeführten Analysen sind mit dem bei 215° schmelzenden Präparat ausgeführt.

Die *Spektren* der beiden Körper sind identisch.

Digitized by Google

In (Chloroform-)Äther: I. 628,5—623,9 (626,2); II. etwa 615,7 sehr schwach; III. 599,5 schwach; IV. 586,6—576,5 ... 573,5—569,0 (571,2) ... 562,8; V. etwa 548 sehr schwach; VI. 537,6—523,6 (530,6); VII. 511.2—482,8 (497,0); E.-A. 440.

Intensität: VII, VI, I, IV, III, II, V.

In Chloroform: I. 627,5—621,1 (624,3); II. etwa 610,6 sehr schwach; III. 597,4 schwach; IV. 583,7 ... 571,6—566,3 (569,0); V. 540,4—526.9 (533,6); VI. 515,8—484,4 (500,1); E.-A. 440.

Intensität: VI, V, I, IV, III, II.

Totalreduktion des Äther-esters.

0,3 g des Äther-Esters wurden mit 15 ccm Eisessig-HJ (d = 1,475) 4 Stunden im kochenden Wasserbad erhitzt; hierauf wurde mit Phosphoniumjodid entfärbt und die Lösung im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde sodaalkalisch gemacht und die Basen mit Wasserdampf abgetrieben. Das Destillat wurde ausgeäthert, der Äther eingeengt und mit ätherischer Pikrinsäure versetzt. Das sich abscheidende Pikrat besaß nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzp. 147° und gab mit *2,3,4-Trimethylpyrrol-pikrat* keine Depression.

Eisensalz des Äther-esters.

0,2 g Substanz werden in 4 ccm Eisessig heiß gelöst und mit 4 ccm Eisessig, der mit Eisenpulver und Kochsalz etwa 5 Minuten lang gekocht worden war, versetzt und kurz aufgekocht. Es erfolgt alsbald Kristallisation, die man am anderen Tage absaugt. Zur Analyse wurde aus Eisessig umkrystallisiert. Schmelzp. 241°. Wetzsteinförmige Krystalle (Fig. 2).

4,733 mg Subst. (bei 60° im Vakuum getrocknet): 10,470 mg CO_2, 2,395 mg H_2O, 0,538 mg Fe_2O_3. — 3,034 mg Subst.: 0,214 ccm N (18°, 719 mm). — 5,182 mg Subst.: 1,03 mg AgCl. — 5,340 mg Subst.: 6,50 mg AgJ (korr.).

Digitized by Google

$C_{36}H_{40}O_6N_4ClFe$ (715,7)

Ber. C 60,36 H 5,63 N 7,83 Cl 4,96 Fe 7,80 OCH_3 17,34
Gef. „ 60,33 „ 5,66 „ 7,83 Cl 4,81 „ 7,95 „ 16,08.

Hämochromogenspektrum:

I. 553,8—544,8 . . . 538,0; II. 529,0 . . . 522,2—517,5 . . . 507,3;
549,3 519,8

E.-A. 440.

Intensität: I, II.

Bromhydrat des Dibrommethyldeuteroporphyrins.

0,2 g Äther-ester werden mit 8 ccm Eisessig-HBr eingeschmolzen und durch häufiges Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur in Lösung gebracht. Nach einigen Tagen krystallisiert das Bromhydrat aus. Es wird unter Feuchtigkeitsabschluß abfiltriert und mit wenig Eisessig, dem etwa 10 Proc. Essigsäureanhydrid zugesetzt ist, und mit abs. Äther gewaschen. Der Körper krystallisiert in Prismen und ist stark hygroskopisch.

4,745 mg Subst. (bei 20° im Vakuum getrocknet): 7,580 mg CO_2, 1,510 mg H_2O, 0,008 mg Asche. — 3,815 mg Subst.: 0,199 ccm N (18°, 712 mm). — 7,380 mg Subst.: 6,32 mg AgBr.

$C_{32}H_{34}O_4N_4Br_4$ (858,0) Ber. C 44,76 H 3,99 N 6,53 Br 37,26
Gef. „ 43,64 „ 3,57 „ 5,73 „ 36,43.

Um den Grad der Einwirkung von Eisessig-HBr auf den Äther-ester zu studieren, wurde dieser mit verschiedenen Mengen des Reagenses eingeschmolzen und durch mehrmaliges Umschütteln in Lösung gebracht. Nach 48stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde die Lösung in die 30fache Menge abs. Äthers gegossen und unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert. Nach dem Trocknen im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur wurde der Bromwert des amorphen Produktes bestimmt. Je 0,1 g Substanz mit 2 (I), 4 (II), 10 (III) ccm Eisessig-HBr.

6,887 mg, 7,890 mg, 7,300 mg Subst.: 5,66 mg, 6,58 mg, 5,96 mg AgBr.
Gef. Br. I 34,97; II 35,50; III 34,75 Ber. 37,26.

1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-di-methylmalonsäure-6,7-dipropionsäureporphin (entspr. II).

0,2 g Äther-ester des Dioxymethyl-deuteroporphyrins werden 48 Stunden der Einwirkung von 8 ccm Eisessig-HBr bei gewöhnlicher Temperatur unterworfen. Die Lösung[1]) wird

[1]) Zur präparativen Darstellung kann man direkt die Lösung des rohen eisenhaltigen Dioxymethyldeuteroporphyrins in Eisessig-HBr verwenden (vgl. S. 218).

Digitized by Google

in die 30fache Menge absoluten Äthers eingegossen und der ausgeflockte Bromkörper unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert. Der Bromkörper wird in 90 ccm trocknen Acetons gelöst. Zu dieser Lösung gibt man den aus 0,5 g Kalium und 2 g Malonsäure-äthylester bereiteten Kaliummalonester.[1]) Hierauf schüttelt man die meist breiige Masse 3 Stunden auf der Maschine. Nach dem Stehen über Nacht säuert man mit 5-proz. Salzsäure schwach an, verdünnt mit Wasser und treibt mit Hilfe von Ammoniak das gesamte Porphyrin in 1,5 Liter Äther. Die ätherische Lösung zieht man dreimal mit 250 ccm 2-proz. HCl aus, wobei man jeweils die Salzsäure mit 100 ccm frischem Äther auszieht und den Äther zum Hauptäther gibt. Nun schüttelt man den Äther 4—5mal mit 500 ccm 4-proz. HCl aus, wobei man jedesmal mit 100 ccm Äther nachäthert und diesen zum Hauptäther zurückgibt. Das in der 4-proz. Säure enthaltene Porphyrin treibt man jeweils sofort durch Zugabe von Ammoniak in frischen Äther (etwa 1 Liter für alle Auszüge zusammen). Dieser Äther wird gewaschen, filtriert und eingedampft. Der Rückstand wird mit methylalkoholischer Salzsäure ver- und umgeestert. Die methylalkoholische Salzsäure wird in Chloroform gegossen, hierzu Eiswasser gegeben und mit fester Soda alkalisch gemacht. Nach dem Durchschütteln wird 2—3mal mit Wasser gewaschen, das Chloroform durch mehrmaliges Filtrieren getrocknet, eingeengt und mit der etwa 5fachen Menge Methylalkohol versetzt. Der Hexamethylester krystallisiert alsbald aus (Fig. 3) und zeigt nach mehrmaligem Umkrystallisieren einen Schmelzp. von 199°, sintert aber schon bei 175—177°. Es wurden auch Präparate erhalten, die diese Sinterung nicht zeigten und bei 202° schmolzen. Zur Analyse wurde aus Chloroform-Methylalkohol umkrystallisiert. Stäbchenförmige Prismen. Ausbeute etwa 25 mg.

4,874 mg, 5,000 mg Subst. (bei 50° im Vakuum getrocknet): 11,42 mg, 11,59 mg CO_2, 2,73 mg, 2,49 mg H_2O. — 2,080 mg Subst.: 0,142 ccm N (20°, 709 mm). — 4,260 mg Subst.: 6,94 mg AgJ (korr.).

[1]) 0,5 g Kaliumstaub werden mit 30 ccm absoluten Äthers überschichtet und dazu 2 g Malonester in 20 ccm absolutem Äther unter Eiskühlung zugetropft. Nach 1—2 Stunden wird der Äther unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt.

Digitized by Google

$C_{44}H_{50}O_{12}N_4$ (826,4)

Ber.	C 63,89	H 6,10	N 6,78	OCH_3 22,52
Gef.	„ 63,90, 63,22	„ 6,27, 5,57	„ 7,42	„ 21,52.

Der Äthylester wird in analoger Weise gewonnen und zeigt einen Schmelzp. 161°, sintert aber schon bei 122°.

4,405 mg, 4,790 mg Subst. (bei 60° im Vakuum getrocknet): 10,680 mg, 11,585 mg CO_2, 2,705 mg, 3,025 mg H_2O. — 3,117 mg Subst.: 0,192 ccm N (18°, 707 mm). — 4,600 mg Subst.: 6,79 mg AgJ (korr.).

$C_{50}H_{62}O_{12}N_4$ (910,5)

Ber.	C 65,89	H 6,86	N 6,15	OC_2H_5 29,68
Gef.	„ 66,12, 65,96	„ 6,87, 7,06	„ 6,72	„ 28,31.

Die Spektren der beiden Ester sind identisch.

In (Chloroform-)Äther: I. $\underbrace{628{,}0—622{,}0}_{625{,}0}$; II. etwa 612,4 sehr schwach; III. 598,0 schwach; IV. 585,3—574,3 ... $\underbrace{571{,}7—567{,}3}_{569{,}5}$ ... 559,8; V. $\underbrace{538{,}2—522{,}2}_{530{,}2}$; VI. $\underbrace{511{,}2—482{,}6}_{496{,}9}$; E.-A. 438.

Intensität: VI, V, I, IV, III, II.

In Chloroform: I. $\underbrace{627{,}2—619{,}5}_{623{,}2}$; II. etwa 610,1, sehr schwach; III. 596,4 schwach; IV. 584,0 ... $\underbrace{569{,}8—565{,}1}_{567{,}4}$; V. $\underbrace{541{,}7—525{,}5}_{533{,}6}$; VI. $\underbrace{514{,}3—484{,}3}_{499{,}3}$; E.-A. 440.

Intensität: VI, V, I, IV, III, II.

Eisensalz des Hexamethylesters.

0,15 g Hexamethylester werden in 3 ccm Eisessig heiß gelöst, dazu 3 ccm Eisessig gegeben, der mit Eisenpulver und etwas Kochsalz etwa 5 Minuten gekocht worden war. Nach kurzem Aufkochen tritt Farbumschlag ein. Über Nacht erfolgt Krystallisation des Hämins. Aus Eisessig umkrystallisiert, Schmelzp. 200°, Sintern bei 165°. Prismen (Fig. 4).

4,870 mg Subst. (bei 60° im Vakuum getrocknet): 10,30 mg CO_2, 2,36 mg H_2O, 0,440 mg Fe_2O_3. — 4,108 mg Subst.: 0,225 ccm N (17°, 715 mm). — 5,945 mg Subst.: 8,65 mg AgJ (korr.).

$C_{44}H_{48}O_{12}N_4ClFe$ (915,7)

Ber.	C 57,66	H 5,28	N 6,12	Fe 6,10	$(OCH_3)_6$ 20,33
Gef.	„ 57,68	„ 5,42	„ 6,07	„ 6,41	„ 19,22.

Digitized by Google

Hämochromogenspektrum: I. etwa 612—591 ganz schwacher Schatten; II. 554,6—543,8; 549,2 III. 529,2 ... 522,0—517,4; 519,7 ... 509,0;

E.-A. 442.

Intensität: II, III, I.

Fig. 3. Hexamethylester von 1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-dimalonsäure-6,7-dipropionsäureporphin.

Fig. 4. Eisensalz des Hexamethylesters von 1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-dimalonsäure-6,7-dipropionsäure-porphin.

Abbau des Hexamethylesters zu Koproporphyrin III.

10 mg Hexamethylester werden, in 12 ccm 1-proz. Salzsäure suspendiert, im Bombenrohr 2 Stunden auf 180° erhitzt. Das in Lösung gegangene Porphyrin wird in Äther getrieben und zeigt dort ein vollkommen einheitliches Koproporphyrin-Spektrum. Es wird mit 0,1-proz. Salzsäure ausgezogen, wieder in Äther getrieben, der Äther verdampft und der Rückstand mit methylalkoholischer Salzsäure verestert. Aufarbeitung wie oben. Bei einem Ansatz zeigte der Ester nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Chloroform–Methylalkohol den Schmelzpunkt 145° und gab mit synthetischem Material anderer Darstellung (a. a. O.) keine Depression (Fig. 5 und 6). Bei einem zweiten Ansatz schmolz der Ester nach einmaligem Umkrystallisieren aus Chloroform–Methylalkohol bei 162 bis 165°, nach zweimaligem Umkrystallisieren bei 168—170°, sinterte aber etwas bei 155°.

4,508 mg Subst. (bei 60° im Vakuum getrocknet): 11,105 mg CO_2, 2,615 mg H_2O. — 3,613 mg Subst.: 0,255 ccm N (20°, 722 mm).

$C_{40}H_{46}O_8N_4$ (710,4)	Ber.	C 67,57	H 6,53	N 7,89
	Gef.	„ 67,19	„ 6,49	„ 7,81.

Digitized by Google

Das Spektrum war vollkommen identisch mit dem von synthetischem Material; auch beim Übereinanderprojizieren der beiden Lösungen zeigte sich keine Verschiebung. Bei einem neuen Ansatz wurde nach zweimaligem Umkrystallisieren der Schmelzp. 148° erhalten. Auch dieses Präparat gab mit synthetischem vom Schmelzp. 148° keine Depression. Der Mischschmelzpunkt dieses Präparates mit dem unscharf bei 160° schmelzenden Präparat von Hijmans van den Bergh lag bei 152°.

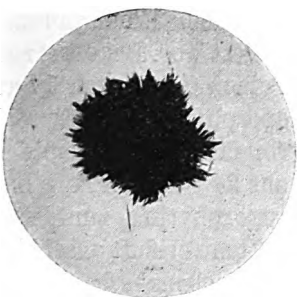


Fig. 5.

Fig. 6.

Fig. 5 u. 6. Tetramethylester von Koproporphyrin III (durch Abbau gewonnen).

Überführung von Phäophorbid a in Phylloerythrin[1]);

von *H. Fischer* und *Oskar Süs*.

Mit 3 Figuren im Text

(Eingelaufen am 15. August 1930.)

Phäophorbid a läßt sich mit Hilfe von Eisessig-HJ in Phäo-porphyrine[2]) überführen, von denen ein große Anzahl bereits beschrieben ist, u. a. auch Phäoporphyrin a_6. Ob dieses Porphyrin ein chemisch einheitliches Individuum darstellt, ist noch immer nicht definitiv entschieden. Die

[1]) Zur Kenntnis der Chlorophylle. XIV. Mittlg. XIII. Mittlg. H. Fischer u. Rothhaas, A. 482, 1 (1930).

[2]) H. Fischer u. R. Bäumler, A. 480, 198 (1930).

Digitized by Google

Möglichkeit der Identität mit Phäoporphyrin a_5 läßt sich nicht völlig von der Hand weisen, jedoch wollen wir über diesen Teil der Untersuchungen erst nach deren vollkommenen Abschluß berichten.

Phäoporphyrin a_6, das in vorliegender Untersuchung Verwendung fand, war mit Hilfe von Äther–Salzsäure scharf fraktioniert und verwandt wurde nur die Fraktion, die in 8—9-proc. Salzsäure hineinging und nach Eindampfen des Äthers aus Pyridin–Äther umkrystallisiert war. Bei der Analyse ergab dieses Material Werte, die auf einen Gehalt von 5 Sauerstoffatomen stimmten, also als Phäoporphyrin a_5 angesprochen werden muß. Dieses Phäoporphyrin erhitzten wir mit Eisessig–HBr im zugeschmolzenen Rohr 24 Stunden lang bei 50 bis 55°, ein Verfahren, das bei Chloroporphyrin e_6 zum Pseudophylloerythrin geführt hat.[1]) Die Reaktion verläuft anscheinend sehr einheitlich, jedenfalls ist die Flockenabscheidung bei der Verarbeitung minimal und weitaus die Hauptmenge des Reaktionsproduktes kann als mit Phylloerythrin spektroskopisch identisches Porphyrin mit 10-proc. Salzsäure ausgezogen werden. Der neue Körper krystallisiert aus Äther in prismatischen Nadeln (Fig. 1); aus Pyridin–Äther tritt Krystallisation ein vom Habitus des aus Galle gewonnenen Phylloerythrins (Fig. 2).[2]) Die Analyse ergab gut stimmende Werte auf $C_{32}H_{34}N_4O_3$. Spektroskopisch war auch bei der Projektion übereinander völlige Identität vorhanden. Für Phylloerythrin ist charakteristisch die Schwerlöslichkeit in Chloroform und die Aufnahme dieses Lösungsmittels ins Molekül. Diese Eigenschaft konnte auch hier festgestellt werden: Das Phylloerythrin krystallisiert so in scharfkantigen, charakteristischen, sechseckigen Täfelchen. Bei der Analyse ergab sich ein Chlorgehalt von etwa 7 Proc., während die Theorie 9,03 Proc. verlangt. Der Ester krystallisiert schön (Fig. 3), er schmilzt bei 266°. Die Analyse stimmt auf Phylloerythrinester und mit Phylloerythrinester aus Galle trat keine Depression ein. Da jedoch Pseudo-Phylloerythrinester den gleichen Schmelzpunkt besitzt und auch mit Phylloerythrinester beim Misch-Schmelz-

[1]) H. Fischer u. O. Moldenhauer, A. 481, 132 (1930).
[2]) a. a. O., S. 231, Fig. 10.

Digitized by Google

punkt keine Depression gibt, kann diese Übereinstimmung nicht als Beweis für das Vorliegen von Phylloerythrin angesehen werden.

Für die Gewinnung eines völlig einwandfreien Phylloerythrins erwies sich als geeignet Phäoporphyrin a_5, das nach der früher gegebenen Vorschrift[1]) aus a_6 gewonnen war. Hierbei verlief die Reaktion wie oben beschrieben und es entstand in einer 30—40-proc. Ausbeute Phylloerythrin. Hier wurde beim Umkrystallisieren aus Chloroform der gleiche Chlorgehalt festgestellt wie beim analytischen aus Chloroform umkrystallisierten Phylloerythrin. Auch der Ester zeigt wieder vollkommene Übereinstimmung, so daß an der Identität mit Phylloerythrin aus Galle kein Zweifel mehr sein kann.

Chlorin e bzw. seine Derivate geben bei der analogen Behandlung *Pseudo-Phylloerythrin*. Die Verschiedenheit dieses Versuchsergebnisses zeigt wiederum einen Konstitutionsunterschied zwischen Chlorin *e* und Phäophorbid an, der durch die, wenn auch nur kurz dauernde Behandlung mit alkoholischem Kali bei der Bereitung von Chlorin e erzeugt worden ist. Die vergleichende Untersuchung der beiden Phylloerythrine wird von besonderem Interesse sein.

Wir übertrugen die Methode auch auf Phäoporphyrin a_4, das wie früher beschrieben[2]) in schön krystallisiertem Zustand erhalten war. Seine Analyse stimmte scharf mit den veröffentlichten überein und Phäoporphyrin a_4 kann mit Sicherheit als ein chemisches Individuum angesehen werden. Es gab mit Eisessig-HBr wiederum in einer Ausbeute von etwa 30—40 Proc. ein mit Phylloerythrin übereinstimmendes Präparat. Durch Analyse, Chloroformaufnahme und Analyse des Esters konnte auch hier Identität festgestellt werden.

Phylloerythrin ist also nunmehr künstlich aus Chlorophyll zugänglich, während es bis jetzt lediglich als biologisches Abbauprodukt des Chlorophylls in schlechter Ausbeute aus Sommergalle nach kostspieliger Methode zu erhalten war, was die chemische Untersuchung erschwerte. Aber gerade das Phylloerythrin ist von besonderem Interesse, besitzt es doch

[1]) H. Fischer u. R. Bäumler, A. **480**, 208 (1930).
[2]) H. Fischer u. R. Bäumler, A. **474**, 105 (1929).

Digitized by Google

nur noch 3 Sauerstoffatome[1]), von denen die Funktion von zweien in der Carboxylgruppe des Propionsäurerestes festgelegt ist. Man wird wohl nicht fehlgehen in der Annahme, daß Phylloerythrin prinzipiell in seinem Bau dem Chlorophyll noch relativ nahe steht. Für das dritte Sauerstoffatom haben wir bis jetzt als wahrscheinlichste Formulierung eine CO-Gruppe im Ringsystem angenommen; nachdem aber zwei isomere Phylloerythrine bestehen, die beim Abbau sich gleichartig verhalten, und beide hauptsächlich Rhodoporphyrin (carboxyliertes Pyrroporphyrin) geben, ist es sehr schwer mit der CO-Gruppe im Ring die Isomerie der beiden Phylloerythrine zu erklären, wenn man nicht Keto–Enol-Desmotropie annehmen will. Laktambindung würde die Isomerie wohl erklären; denn diese könnte mit verschiedenen Pyrrolkernen stattfinden. Aber bei Laktambindung wäre ja eine zweite Carboxylgruppe vorgebildet, was auf Grund der negativen Kohlensäure-Entwicklung bei der Jodwasserstoffbehandlung[2]) unwahrscheinlich ist. Es treten also bereits bei den Phylloerythrinen dieselben Komplikationen auf wie beim Chlorophyll. Die Aufklärung dieses eigenartigen Verhaltens wird sich bei den nun relativ leicht zugänglichen Phylloerythrinen hoffentlich bald erbringen lassen.

Versuche.

Darstellung von Phylloerythrin aus Phäoporphyrin a_6.[3])

Je 0,1 g durch Fraktionierung gereinigtes und aus Pyridin-Äther umkrystallisiertes Porphyrin werden mit etwa 3 ccm Eisessig-HBr im Wasserbad im zugeschmolzenen Rohr 24 Stunden auf 50—55° erhitzt. Die tief blauviolette Lösung wird alsdann in 2,5 Liter Äther eingegossen und nach vorausgegangener Verdünnung durch Neutralisation mit Ammoniak in Äther getrieben, wobei sich der Äther hellrosa anfärbt. Die

[1]) Vgl. A. 481, 138 (1930).

[2]) Vgl. H. Fischer, O. Merka u. Plötz, A. 478, 302, Tabelle (1930).

[3]) Wir behalten vorläufig die alte Bezeichnung bei, um die Art der Isolierung anzudeuten. Unsere neuen Analysen haben jetzt auf a_5 gestimmt.

Digitized by Google

Flockenabscheidung ist minimal. Bei der Reaktion entstehen keine Nebenprodukte; 1-, 2- und 3-proc. HCl nehmen kein Porphyrin auf; das in minimaler Menge mit 4-proc. HCl erhaltene Porphyrin ist bereits spektroskopisch mit Phylloerythrin identisch. Dem Äther wird alsdann alles Porphyrin mit 10-proc. HCl entzogen und durch starkes Verdünnen aus der salzsauren Lösung wieder in Äther getrieben. Nach mehrmaligem Auswaschen der ätherischen Lösung mit Wasser und Filtration wird eingeengt, wobei das Phylloerythrin in schönen zu Drusen vereinigten prismatischen Nadeln (siehe Fig. 1) krystallisiert. Für die Analyse wurde mehrmals aus Pyridin-Äther umkrystallisiert, wobei schräg abgeschnittene Prismen neben prismatischen Stäbchen (Fig. 2) erhalten wurden. Ausbeute etwa 35 mg.

4,034 mg Subst.: 10,83 mg CO_2, 4,034 mg H_2O. — 2,177 mg Subst.: 0,209 ccm N (19°, 719 mm).

$C_{32}H_{34}N_4O_3$	Ber.	C 73,56	H 6,51	N 10,73
	Gef.	„ 73,21	„ 6,50	„ 10,62.

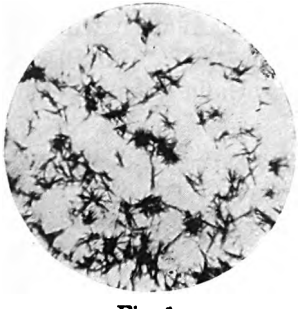


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Digitized by Google

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. 636,8 (schwach); II. (zwei Maxima bei 593,2 bzw. 583,5); III. 566,0—556,8; IV. 531,2 . . . 527,8—515,1. E.-Abs. 447,3.

Intensität: III, II, IV, I.

Die Zahlen stimmen völlig überein mit denen des aus Galle gewonnenen Phylloerythrins.

Salzsäurezahl etwa 8.

Ein Teil des so erhaltenen aus Pyridin-Äther umkrystallisierten Phylloerythrins wurde aus der Hülse mit *Chloroform* extrahiert. Das in Chloroform sehr schwer lösliche Phylloerythrin krystallisierte dabei sehr bald in scharfkantigen, langgestreckten sechseckigen Täfelchen mit rotviolettem Oberflächenglanz.

5,008 mg Subst.: 1,33 mg AgCl.

$2(C_{32}H_{34}N_4O_3).CHCl_3$ Ber. Cl 9,03 Gef. Cl 6,57.

Methylester. Der Ester wurde in üblicher Weise mit einer bei 0° gesättigten Lösung von Methylalkohol-HCl dargestellt. Er erwies sich als spektroskopisch identisch mit dem Ausgangsmaterial und konnte durch Umkrystallisieren aus Chloroform-Methylalkohol in schön ausgebildeten, schräg abgeschnittenen Prismen (Fig. 3) mit stark rotviolettem Oberflächenglanz erhalten werden. Für die Analyse wurde noch zweimal umkrystallisiert. Schmelzp. 266°. Mischschmelzpunkt mit Phylloerythrinester aus Galle ergab keine Depression.

4,039 mg Subst.: 10,845 mg CO_2, 2,430 mg H_2O. — 2,415 mg Subst.: 0,236 ccm N (19°, 713 mm). — 4,782 mg Subst.: 1,94 mg AgJ (korr.).

$C_{33}H_{36}N_4O_3$	Ber. C 73,88	H 6,71	N 10,45,	$1(OCH_3)$ 5,78
	Gef. „ 73,50	„ 6,76	„ 10,73	5,36.

Gewinnung von Phylloerythrin aus Phäoporphyrin a_5.

Je 0,1 g Porphyrin (gewonnen durch Umkrystallisation von Rohphäoporphyrin a_6 aus Pyridin-Alkohol) wird mit 3 ccm Eisessig-HBr wie oben im zugeschmolzenem Rohr auf 50—55° erhitzt und das Reaktionsprodukt in üblicher Weise in Äther getrieben. Bei der Fraktionierung konnten auch hier mit 1—4-proc. HCl nur minimale Mengen Porphyrin ausgezogen werden. Das in Äther verbliebene, spektroskopisch mit Phylloerythrin identische Porphyrin wird alsdann mit 10-proc. HCl erschöpfend extrahiert und durch Rücktreiben in etwa 2 Liter Äther und Eindampfen der ätherischen Lösung tritt Krystallisation in schönen, zu Drusen vereinigten Nadeln ein. Für die Analyse wurde zweimal aus Pyridin-Äther umkrystallisiert, wobei wie oben schräg abgeschnittene

Digitized by Google

Prismen mit blauviolettem Oberflächenglanz erhalten wurden. Spektrum vollkommen identisch mit Phylloerythrin aus Galle. Ausbeute: 35—45 mg.

4,436 mg Subst.: 11,985 mg CO_2, 2,550 mg H_2O. — 2,179 mg Subst.: 0,217 ccm N (19°, 720 mm).

$C_{32}H_{34}N_4O_3$	Ber.	C 73,56	H 6,51	N 10,73
	Gef.	„ 73,69	„ 6,43	„ 11,03.

Das so gewonnene, aus Pyridin–Äther umkrystallisierte Phylloerythrin wurde während 12 Stunden aus der Hülse extrahiert, wobei wiederum sechsseitige Täfelchen mit rotviolettem Oberflächenglanz resultierten. Durch die Aufnahme von etwa $^1/_2$ Mol Chloroform wie bei dem aus Galle gewonnenen Phylloerythrin konnte auch hier Identität festgestellt werden.

3,740 mg Subst.: 1,270 mg AgCl.

$2(C_{32}N_{34}N_4O_3).CHCl_3$	Ber.	Cl 9,03	Gef. Cl 8,40
Phylloerythrin aus Galle	Gef.	Cl 8,78	
Aus Gallensteinen	Gef.	Cl 8,24.	

Methylester. Dargestellt wie oben. Durch Krystallisation aus Methylalkohol–Chloroform wurden schöne, schräg abgeschnittene Prismen vom Schmelzp. 266° erhalten. Der Mischschmelzpunkt mit Phylloerythrinester aus Galle ergab keine Depression.

4,520 mg Subst.: 12,216 mg CO_2, 2,665 mg H_2O. — 2,505 mg Subst.: 0,233 ccm N (19°, 720 mm). — 3,665 mg Subst.: 1,63 mg AgJ (korr.).

$C_{33}H_{36}N_4O_3$	Ber.	C 73,88	H 6,71	N 10,45	$1(OCH_3)$ 5,78
	Gef.	„ 73,71	„ 6,53	„ 10,30	5,88.

Phylloerythrin aus Phäoporphyrin a_4.

Je 0,1 g durch Umkrystallisation von Rohphäoporphyrin a_6 aus Pyridin–Eisessig gewonnenes Phäoporphyrin a_4 wurde in gewohnter Weise mit 3 ccm Bromwasserstoff–Eisessig bei 50—55° während 24 Stunden am Wasserbad erhitzt und das erhaltene Phylloerythrin wie bei seiner Gewinnung aus Phäoporphyrin a_5 und a_6 isoliert. Aus Äther erhält man zu Drusen vereinigte prismatische Nadeln. Zur Analyse wurde aus Pyridin–Äther umkrystallisiert, wobei wie oben schräg abgeschnittene Prismen erhalten wurden. Spektroskopisch besteht wiederum vollkommene Identität mit Phylloerythrin aus Galle.

Ausbeute: 3 g Phäophorbid a ergeben etwa 1 g reines Phäoporphyrin a_4, woraus etwa 350 mg Phylloerythrin gewonnen werden können.

4,307 mg Subst.: 11,583 mg CO_2, 2,564 mg H_2O. — 2,175 mg Subst.: 0,211 ccm N (19°, 711 mm).

$C_{32}H_{34}N_4O_3$	Ber.	C 73,56	H 6,51	N 10,73
	Gef.	„ 73,34	„ 6,66	„ 10,61.

Digitized by Google

Bei der Extraktion mit Chloroform wurde eine Krystallisation von sechsseitigen, länglichen Täfelchen erhalten.

4,895 mg Subst.: 1,815 mg AgCl.

$2(C_{32}H_{34}N_4O_3).CHCl_3$ Ber. Cl 9,03 Gef. Cl 9,17.

Methylester. Methodik der Veresterung wie oben. Beim Umkrystallisieren aus Chloroform-Methylalkohol wurden auch hier schräg abgeschnittene Prismen vom Schmelzp. 266° erhalten, der Mischschmelzpunkt mit Phylloerythrinester aus Galle ergab keine Depression.

4,469 mg Subst.: 12,080 mg CO_2, 2,735 mg H_2O. — 3,010 mg Subst.: 0,295 ccm N (19°, 713 mm). — 4,260 mg Subst.: 1,77 mg AgJ (korr.).

$C_{33}H_{36}N_4O_3$	Ber. C 73,88	H 6,79	N 10,45	$1(OCH_3)$	5,78
	Gef. „ 73,72	„ 6,84	„ 10,75		5,49.

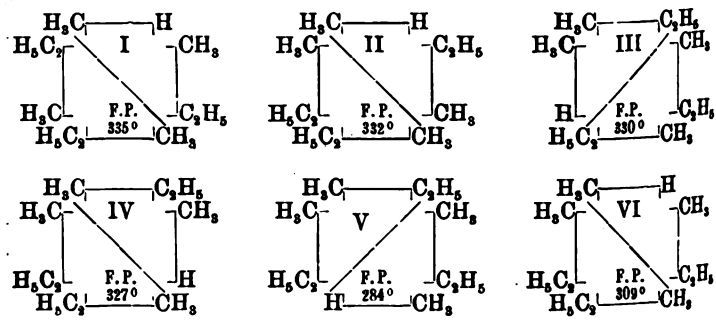
Synthese der Pyrro-ätioporphyrine I, II, III, IV, VI und VIII, sowie eines Dimethyl-diäthylporphins[1]);

Von *H. Fischer* und *Anton Schormüller.*

(Eingelaufen am 16. August 1930.)

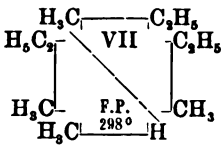
Dem Chlorophyll liegen letzten Endes bekanntlich zwei Ätioporphyrine zugrunde, *Pyrro-ätio-* und *Phyllo-ätioporphyrin.* Beide besitzen eine freie Methingruppe; Phyllo-ätioporphyrin ist um ein Kohlenstoffatom reicher und läßt sich mit Alkoholat in Pyrro-ätioporphyrin überführen.

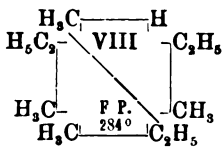
Es gibt im ganzen folgende acht isomere Pyrro-ätioporphyrine:



[1]) XXXIII. Mitteilung über Porphyrin-Synthesen; XXXII. Mitteilung vgl. A. 482, 214 (1930).

Digitized by Google





von denen wir die Synthese von V und VII bereits beschrieben haben.[1]) Pyrro-ätioporphyrin V ist das dem Chlorophyll zugrunde liegende Ätioporphyrin. Die Synthese der übrigen Pyrro-ätioporphyrine besaß ein erhebliches Interesse, weil hier wiederum nur eine relativ geringe Anzahl von Isomeren möglich ist und es wichtig war, festzustellen, ob alle Isomeren in den Schmelzpunkten usw. sich als verschieden erwiesen und inwieweit Übereinstimmung in den spektroskopischen Erscheinungen usw. vorhanden sei.

Zunächst gingen wir die Synthese von Pyrro-ätioporphyrin I an und zwar im Sinne der in der Formel gezogenen Diagonale. Es ist leicht ersichtlich, daß die linke Hälfte dem gebromten Methen aus Kryptopyrrol[2]) entspricht, aus dem in guter Ausbeute durch Selbstkondensation Ätioporphyrin I erhalten wird. Als zweites Methen muß verwendet werden 5-Carbonsäure-5′-methyl-4,3′-dimethyl-3-brom-4′-äthylpyrromethen, das vor kurzem beschrieben wurde.[3]) Die Verwendung des in β-Stellung bromierten Methens hat den Zweck, bei der Synthese von vornherein möglichst das gebromte Pyrroporphyrin I zu erzeugen, weil die gebromten Porphyrine eine höhere Salzsäurezahl besitzen als die nichtgebromten und infolgedessen die Trennung von dem als Hauptprodukt entstehenden Ätioporphyrin I besser vonstatten geht. Da die Tendenz zur Bildung von Ätioporphyrin I groß ist, ist es verständlich, daß dieses in der Bernsteinsäureschmelze der beiden angeführten Methene weitaus als Hauptprodukt sich bildet, und es bedurfte sehr langer systematischer Fraktionierung mit Äther–Salzsäure nach Willstätter-Mieg, bis

[1]) H. Fischer u. A. Schormüller, A. **473**, 211 (1929) bzw. A. **480**, 109 (1930).

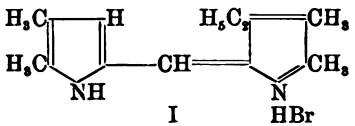
[2]) H. Fischer, E. Baumann u. J. Riedl, A. **475**, 205 (1929).

[3]) H. Fischer u. H. Berg, XXXI. Mittlg. über Porphyrinsynthesen: A. **482**, 189 (1930).

Digitized by Google

die Trennung des Ätioporphyrins vom Brom-pyrroätioporphyrin I gelungen war. Die Salzsäurezahl des letzteren ist 10. Durch Eliminierung des Kernbroms nach **Busch** wurde dann I prachtvoll krystallisiert erhalten; es schmilzt bei 335°.[1])

Viel einfacher ist die Synthese von Pyrro-ätioporphyrin II, denn hier ist das Molekül durch die Diagonale in eine symmetrisch gebaute Hälfte scheidbar und es kann die Synthese mit zweifach in 5,5′-kerngebromten Dipyrrylmethenen[2]) angewandt werden. Diese linke Hälfte wird wiedergegeben durch das 5,5′-Dibrom-3,3′-diäthyl-4,4′-dimethyl-pyrromethen, das schon zu zahlreichen Synthesen benutzt wurde. Als zweite Komponente ist Methen I nötig:



I

das durch Kupplung von 2,3-Dimethyl-5-formylpyrrol mit Hämopyrrol in der üblichen Weise leicht erhältlich ist. Das Methen krystallisiert gut. Die Vereinigung von beiden Methenen vollzog sich in der Bernsteinsäure–Brenzweinsäureschmelze glatt. Der Schmelzpunkt des schön krystallisierten Porphyrins liegt bei 330—332°. Es wurde durch das in scharlachroten Nadeln krystallisierende Kupfersalz charakterisiert.

Pyrro-ätioporphyrin III ist wegen seines unsymmetrischen Baues wieder schwierig zu synthetisieren. Die Diagonale deutet den Weg der Synthese an. Die rechte Hälfte des Moleküls wird wiedergegeben durch das bromierte Methen aus Hämopyrrol, während für die linke das Methen aus 2,4-Dimethyl-5-formylpyrrol und Opsopyrrol benötigt wird, das in ausgezeichneter Ausbeute durch die Vereinigung der genannten Pyrrole entsteht.[3])

Zweckmäßig ist auch hier die Bromierung dieses Methens, denn bei der Synthese, die in der üblichen Weise vorgenommen

---

[1]) Alle Schmelzpunkte in dieser Arbeit sind korrigiert angegeben.
[2]) H. Fischer, Halbig u. Walach, A. 452, 268 (1927).
[3]) H. F. u. Berg, A. 480, 109 (1930).

Digitized by Google

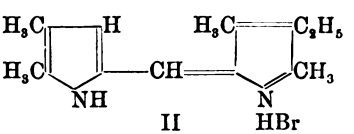
wird, entsteht wieder als Hauptprodukt Ätioporphyrin I und es bedarf scharfer Fraktionierung, um das gewünschte Pyrro-ätioporphyrin abzutrennen. Ist die β-Stellung bromiert, geht die Salzsäurezahl in die Höhe und die Trennung gelingt leichter. Das β-ständige Br-Atom läßt sich nach Busch in der üblichen Weise entfernen.

Pyrroätioporphyrin III krystallisiert in spitzen Nadeln, Schmelzp. 330°.

Die Synthese von Pyrro-ätioporphyrin IV gestaltet sich wieder einfacher; die Diagonale zeigt die Art der Synthese an, die linke Hälfte ist identisch mit der von Pyrro-ätioporphyrin II, während die rechte Hälfte bereits zur Synthese von Pyrro-ätioporphyrin V gewonnen war. Aus der Übersichtstafel ist leicht zu erkennen die Identität der rechten Hälfte von Pyrro-ätioporphyrin IV und V.[1]) Die Bernstein–Brenzweinsäureschmelze der angegebenen Methene führte in sehr guter Ausbeute zum reinen Porphyrin; Hämin und Kupfersalz krystallisieren gut.

Die Synthese von Pyrro-ätioporphyrin V ist bereits beschrieben.

Pyrro-ätioporphyrin VI benötigt als Methen für die linke Hälfte wiederum das 5,5′-Dibrom-3,3′-diäthyl-4,4′-dimethyl-pyrromethen, während die rechte Hälfte durch Methen II repräsentiert wird:



II

Es entsteht in guter Ausbeute durch Vereinigung von 2,3-Dimethyl-5-formylpyrrol mit Kryptopyrrol als Bromhydrat unter dem kondensierenden Einfluß von HBr. Hier krystallisiert auch die freie Base gut. Die Synthese in der üblichen Schmelze vollzieht sich glatt, weil hier die Reaktion einheitlich verläuft. Die Ausbeute an krystallisiertem Porphyrin ist gut. Vom Porphyrin wurden noch Hämin und Kupfersalz gewonnen, die beide gut krystallisieren.

[1]) A. 480, 126 (1930).

Digitized by Google

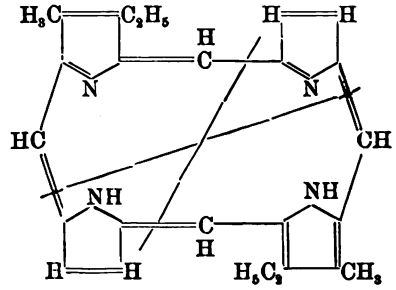
Die Synthese von Pyrro-ätioporphyrin VII ist bereits beschrieben.

Pyrro-ätioporphyrin VIII ist leicht entsprechend der Diagonale zu synthetisieren; die linke Hälfte ist symmetrisch gebaut und für sie ist notwendig das *5,5'-Dibrom-3,3'-dimethyl-4,4'-diäthylpyrromethen.*[1]) Die rechte Hälfte ist identisch mit derjenigen von Pyrro-ätioporphyrin II: Methen I (S. 234). In der Bernstein–Brenzweinsäureschmelze vollzog sich wieder die Umsetzung glatt, das Pyrro-ätioporphyrin VIII krystallisiert aus Pyridin–Methylalkohol gut. Hämin und Kupfersalz wurden in schön krystallisiertem Zustand gewonnen.

Damit sind sämtliche acht Pyrro-ätioporphyrine synthetisiert. Hier ist die Übereinstimmung in allen Eigenschaften bis auf den Schmelzpunkt außerordentlich groß. Leider sind auch hier wieder die Mischschmelzpunkte für die Differenzierung der Körper nicht brauchbar; Pyrro-ätioporphyrin V und VIII, die den gleichen Schmelzpunkt besitzen, geben beim Mischschmelzpunkt keine Depression.

Porphyrine mit mehr als zwei freien Methingruppen sind bis jetzt nicht bekannt und wir wandten uns deshalb der Synthese solcher Porphyrine zu, und zwar nahmen wir zunächst die Synthese des Dimethyldiäthyl-porphins III in Angriff.

III

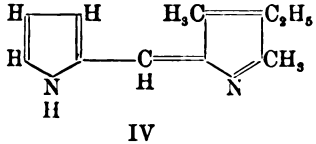


Dieses Porphyrin kann auf zwei Wegen synthetisiert werden, wie die beiden Diagonalen andeuten. Im einen Fall kommt das Methen aus Pyrrol-α-aldehyd und Kryptopyrrol (IV) bzw. sein Bromierungsprodukt als Ausgangs-

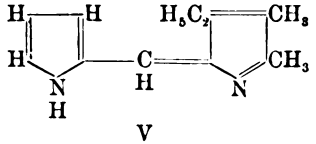
[1]) H. Fischer u. G. Stangler, A. 459, 53 (1927).

Digitized by Google

material in Betracht, im anderen Fall das analoge Methen mit Hämopyrrol als zweiter Komponente (V).



IV



V

Die Kupplung des Pyrrol-α-aldehyds mit Krypto- bzw. Hämopyrrol war schwierig, weil außerordentlich leicht Verschmierung eintritt. Nur beim Arbeiten bei sehr niedriger Temperatur gelingt die Isolierung der Methene; sehr förderlich ist der Besitz von Impfkrystallen. Die Methene sind durch gute Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Bei der Bromierung treten nur zwei Bromatome ein. Die Stellung der Bromatome ist noch nicht mit Sicherheit ermittelt, vermutlich werden sie in den beiden α-Stellungen sitzen; Begründung erfolgt nachher. Auf dem Wege der Oxydation wird sich wohl noch der eindeutige Beweis für oder gegen diese Anschauung erbringen lassen.

In der Bernsteinsäureschmelze sowohl von IV wie von V trat tatsächlich glatt Porphyrinbildung ein und wir erhielten *Dimethyl-diäthylporphin* schön krystallisiert, und zwar erwiesen sich die beiden Porphyrine völlig identisch; auch der Mischschmelzpunkt gab keinerlei Depression. Man kann auch in diesen Synthesen wieder ein Bestätigung der Küsterschen Formulierung erblicken, denn bei indigoider Formulierung müßten hier zwei Isomere entstehen, allerdings ist der Identitätsbeweis mit Hilfe der Mischschmelzpunkte bei den Ätioporphyrinen nicht ausschlaggebend.

Das Spektrum des 1,5-Dimethyl-2,6-diäthylporphins erinnert stark an das von Ätioporphyrin. Der erste Rotstreifen ist beinahe identisch, die übrigen Streifen sind alle verschoben; ungewöhnlich stark ist der Streifen VII entwickelt. Charakteristisch ist noch ein sehr kräftiger Nachschatten im sauren Spektrum beim zweiten Streifen, der die Stärke des ersten erreicht. In der Salzsäurezahl stimmt das Porphyrin mit Ätioporphyrin überein, es gibt ein schön krystallisiertes Kupfer- und Eisensalz, die beide sehr schwer löslich sind. Spektro-

Digitized by Google

skopisch sind auch diese Komplexsalze den entsprechenden Salzen des Ätioporphyrins sehr ähnlich. Auffallenderweise läßt sich das Porphyrin trotz vier freier Methingruppen nicht bromieren, auch nicht unter energischen Bedingungen. Dagegen entsteht ein Perbromid; der ungesättigte Charakter des Gesamtsystems bleibt also erhalten.

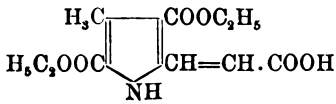
Die Nichtbromierbarkeit der freien Methingruppen spricht auch dafür, daß in den Ausgangsmethenen Brom nicht in die β-Stellung eingetreten ist. Es wird von Interesse sein, der Ursache dieses eigenartigen Verhaltens noch weiter nachzugehen. Wir beabsichtigen weitere Isomere zu synthetisieren und festzustellen, ob in allen Fällen Reaktionsträgheit zu verzeichnen ist und insbesondere, ob diese auch bei den komplexen Eisensalzen zu konstatieren ist.

Eigenartig war die Einwirkung von Oleum. Hier entstand eine alkalilösliche Sulfonsäure, die noch einer näheren Untersuchung unterzogen werden muß.

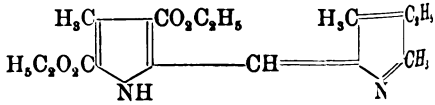
Als Nebenprodukt entstand bei beiden Synthesen ein chlorinähnlicher Körper mit der Salzsäurezahl 7,5; die Ausbeute war zu gering, um eine nähere Untersuchung zu ermöglichen.

Weiter stellten wir die schön krystallisierten Methene aus Thiophen-α-aldehyd sowie Furfurol mit Kryptopyrrol dar, die als Ausgangsmaterial dienen sollten für Porphyrine mit dem Thiophen- bzw. dem Furanring. Leider sind alle Versuche, diese Ringsysteme in den Porphinkern einzuführen, bis jetzt mißlungen. Die Versuche werden aber noch fortgesetzt.

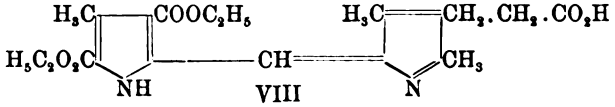
Endlich beschreiben wir noch einige Umsetzungen des 2,4-Dicarbäthoxy-3-methyl-5-formylpyrrols, das aus 2,4-Di-



VI



VII



VIII

Digitized by Google

methyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol mit Hilfe der Sulfurylchloridreaktion sehr leicht zugänglich ist. Mit Malonsäure kuppelt der Aldehyd unter den üblichen Bedingungen zur Acrylsäure VI, die zur Propionsäure reduzierbar ist. Auch zur Methenbildung ist der Aldehyd geeignet. Wir gewannen die schön krystallisierten Methene VII und VIII mit Kryptopyrrol bzw. Kryptopyrrolcarbonsäure. Die Körper sollen gelegentlich für Porphyrinsynthesen Verwendung finden.

Versuche.

Pyrro-ätioporphyrin I. (1,3,5,7-Tetramethyl-4,6,8-triäthylporphin.)

Brom-pyrro-ätioporphyrin I.

Man mischt 5 g 4,3′,5′-Trimethyl-4′-äthyl-3-brom-5-carbonsäurepyrromethenbromhydrat mit 5 g 3,4′-Dimethyl-4,3′-diäthyl-5-brommethyl-5′-brompyrromethenbromhydrat und verreibt diese Mischung innig mit 10 g Bernsteinsäure und 10 g Brenzweinsäure. Das Pulver verteilt man in mehrere große Reagenzgläser und erhitzt während 45 Min. auf 145 bis 150°. Man darf die Temperatur nicht höher nehmen, da sonst das Brom in der β-Stellung des Methens abgespalten wird und dann die Trennung von dem in bedeutender Menge mitentstehenden Ätioporphyrin unmöglich wird. Die Schmelze wird noch heiß mit Eisessig versetzt und mit HCl-haltigem Eisessig so lange behandelt, bis alles Porphyrin in Lösung gegangen ist. Diese Lösung gießt man unter Umrühren in 3—4 Liter Äther und zieht das Ätioporphyrin mit 3,5-proc. HCl aus, dann das Brompyrroätioporphyrin mit 10-proc. HCl; durch öfteres Fraktionieren kann es dann leicht rein gewonnen werden. Man reinigt es nach dem Verdampfen des Äthers durch Umkrystallisieren aus Pyridin-Methylalkohol.

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. 623,4—619,7; 621,5 II. Schatten etwa 612; III. schwach, 595,3;

IV. 581,4—571,7; 576,6 V. 569,7—564,5; 567,1 VI. 546 ... 541,6—524,4; 533,0

VII. 513,5—483,6; 498,6 E.-Abs. 438.

Digitized by Google

Reihenfolge der Intensität: VI, VII, V; I; IV, III, II.

4,750 mg Subst. (bei 110° im Vakuum getrocknet): 11,850 mg CO_2, 2,660 mg H_2O. — 1,990 mg Subst.: 0,730 mg AgBr.

$C_{30}H_{33}N_4Br$	Ber.	C 68,02	H 6,43	Br 15,11
	Gef.	„ 68,05	„ 6,27	„ 15,61.

Entbromung. 50 mg des gebromten Porphyrins werden in wenig Pyridin gelöst und mit 10 ccm frischem alkoholischem Kali versetzt, dann noch 10 ccm Sprit zugegeben. Nach Zusatz von 2 g Palladium-Calciumcarbonat nach M. Busch und 10 Tropfen Hydrazinhydrat erhitzt man 45 Min. am Wasserbad. Man filtriert ab, kocht den schwarzen Schlamm, der sich am Boden abgesetzt hat, zweimal mit etwas Pyridin aus und fraktioniert das Porphyrin. Die Ausbeute ist nicht gut, wahrscheinlich, weil das gebromte Porphyrin sehr schwer löslich ist. Schmelzp. 335°.

Das Spektrum ist identisch mit dem der anderen Pyrro-ätioporphyrine.

Zur Analyse aus Pyridin-Methylalkohol krystallisiert und bei 110° im Vakuum getrocknet.

4,342 mg Subst.: 12,700 mg CO_2, 2,930 mg H_2O.

$C_{30}H_{34}N_4$ Ber. C 79,95 H 7,61 Gef. C 79,77 H 7,55.

Pyrro-ätioporphyrin III. (1,3,5,8-Tetramethyl-2,4,6-triäthylporphin.)

Brom-pyrro-ätioporphyrin III.

Die Darstellung dieses Porphyrins gelang nach der schon bei Pyrro-ätioporphyrin I angegebenen Methode. Verwendet wurden je 7 g des Methens aus bromiertem Hämopyrrol und des zweifach gebromten Methens aus 2,4-Dimethyl-5-formylpyrrol und Opsopyrrol.

5,445 mg Subst.: 1,880 mg AgBr.

$C_{30}H_{33}N_4Br$ Ber. Br 15,11 Gef. Br 14,70.

Cu-Salz. Darstellung in Pyridin mit einer Lösung von Cu-Acetat in Methylalkohol. Haarfeine, rote Nädelchen. Schmelzp.: 323° (u. Zers.).

Spektrum in Pyridin:

I. $\underbrace{574{,}3—563{,}7}_{569{,}0}$; II. $\underbrace{541{,}3—533{,}1}_{537{,}2}$; E.-Abs.: 428.

Reihenfolge der Intensität: I, II.

Digitized by Google

Entbromung. Die Methode ist die gleiche wie bei Brompyrro-ätioporphyrin I; auch hier ist die Ausbeute recht mäßig. Schmelzp. 330°.

Zur Analyse aus Pyridin-Methylalkohol krystallisiert und bei 110° getrocknet.

3,672 mg Subst.: 10,800 mg CO_2, 2,460 mg H_2O. — 2,827 mg Subst.: 8,210 mg CO_2, 1,980 mg H_2O.

$C_{30}H_{34}N_4$ Ber. C 79,95 H 7,61 Gef. C 78,82, 79,20 H 7,80, 7,83.

4,5,4',5'-Tetramethyl-3'-äthylpyrromethenbromhydrat (I).

Man kuppelt 5,8 g 2,3-Dimethyl-5-formylpyrrol mit 6 g Hämopyrrol in wenig Sprit mit etwas HBr. Orangefarbige Krystalle mit schönem grünem Oberflächenglanz. Ausbeute 12 g. Schmelzp. 230° (unter Zers.).

Zur Analyse aus Eisessig krystallisiert und bei 70° im Vakuum getrocknet.

4,460 mg Subst.: 9,540 mg CO_2, 2,955 mg H_2O. — 3,535 mg Subst.: 0,293 ccm N (19°, 716 mm).

$C_{15}H_{21}N_2Br$	Ber.	C 58,23	H 6,85	N 9,06
	Gef.	,, 58,34	,, 7,41	,, 9,12.

Pyrro-ätioporphyrin II (1,4,5,8-Tetramethyl-3,6,7-triäthylporphin).

Darstellung nach der beim Isomeren IV angegebenen Methode. 5,5 g 4,5,4',5'-Tetramethyl-3'-äthylpyrromethenbromhydrat und 7,3 g 4,4'-Dimethyl-3,3'-diäthyl-5,5'-dibrompyrromethenbromhydrat ergaben 50 mg reines Porphyrin. Die Ausbeute hängt sehr von der Reinheit des Dibromkörpers ab. Schmelzp. 330—332°.

Spektrum identisch mit dem der anderen Pyrro-ätioporphyrine.

Zur Analyse aus Pyridin-Methylalkohol krystallisiert und bei 110° im Vakuum getrocknet.

4,125 mg Subst: 12,085 mg CO_2, 3,030 mg H_2O.

$C_{30}H_{32}N_4$ Ber. C 79,95 H 7,61 Gef. C 79,90 H 8,22.

Cu-Salz. Darstellung in Pyridin mit Cu-Acetat in Methylalkohol; scharlachrote Nadeln. Schmelzp.: 263°.

Pyrro-ätioporphyrin VIII (1,4,6,7-Tetramethyl-3,5,8-triäthylporphin).

Darstellung nach der bei IV angegebenen Methode; aus 4,8 g 3,3'-Dimethyl-4,4'-diäthyl-5,5'-dibrompyrromethenbrom-

Digitized by Google

hydrat und 3,6 g 4,5,4′,5′-Tetramethyl-3′-äthylpyrromethenbromhydrat wurden 360 mg reines Porphyrin erhalten. Schmelzp. 284°.

Zur Analyse aus Pyridin-Methylalkohol krystallisiert und bei 110° im Vakuum getrocknet.

4,122 mg Subst.: 11,990 mg CO_2, 2,780 mg H_2O. — 2,442 mg Subst.: 0,281 ccm N (19°, 718 mm).

$C_{30}H_{34}N_4$	Ber.	C 79,95	H 7,61	N 12,44
	Gef.	„ 79,32	„ 7,55	„ 12,71.

Das Spektrum ist identisch mit dem des Pyrro-ätioporphyrins V.

Eisen-Salz. Darstellung in viel Eisessig mit Ferroacetat + NaCl während 5 Minuten im kochenden Wasserbad. Schöne schwarzglänzende Rhomben und Blättchen. Zersetzt sich gegen 250°.

4,040 mg Subst. (bei 110° im Vakuum getrocknet): 9,870 mg CO_2, 2,215 mg H_2O, 0,610 mg Fe_2O_3. — 5,150 mg Subst.: 0,469 ccm N (19°, 715 mm).

$C_{30}H_{32}N_4FeCl$	Ber.	C 66,72	H 5,98	N 10,38	Fe 10,35
	Gef.	„ 66,63	„ 6,14	„ 10,03	„ 10,56.

Cu-Salz. Darstellung in Pyridin mit einer Lösung von Cu-Acetat in Methylalkohol. Kleine lanzettförmige Stäbchen und Blättchen. Schmelzp.: 245°.

4,917 mg Subst. (bei 110° im Vakuum getrocknet): 12,595 mg CO_2, 2,910 mg H_2O, 0,783 mg CuO. — 2,824 mg Subst.: 0,280 ccm N (19°, 716 mm).

$C_{30}H_{32}N_4Cu$	Ber.	C 70,33	H 6,30	N 10,95	Cu 12,42
	Gef.	„ 69,86	„ 6,62	„ 10,92	„ 12,71.

4,5,3′,5′-Tetramethyl-4′-äthyl-pyrromethenbromhydrat (II).

Darstellung in wenig Sprit mit HBr; aus je 1 g 2,3-Dimethyl-5-formylpyrrol und Kryptopyrrol erhält man 2,1 g des Methens. Es erscheint bei der Darstellung als braunrotes Pulver und bildet nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig große, zu Drusen zusammengelagerte Prismen mit starkem grünblauem Oberflächenglanz. Schmelzp. 233° (unter Zers.).

Zur Analyse aus Eisessig krystallisiert und bei 75° im Vakuum getrocknet.

6,385 mg Subst.: 13,595 mg CO_2, 3,800 mg H_2O. — 3,460 mg Subst.: 0,276 ccm N (21°, 716 mm). — 8,030 mg Subst.: 5,090 mg AgBr.

$C_{15}H_{21}N_2Br$	Ber.	C 58,23	H 6,85	N 9,06	Br 25,85
	Gef.	„ 58,07	„ 6,66	„ 8,72	„ 26,97.

Digitized by Google

Mit etwas Ammoniak in alkoholischer Lösung läßt sich aus dem Bromhydrat leicht die schön krystallisierende freie Base gewinnen. Zersetzungsp. über 300°.

Pyrro-ätioporphyrin VI (1,3,5,8-Tetramethyl-4,6,7-triäthylporphin).

Aus einem Gemisch von 5 g 3,3′-Diäthyl-4,4′-dimethyl-5,5′-dibrompyrromethenbromhydrat, 3,5 g 4,5,3′,5′-Tetramethyl-4′-äthyl-pyrromethenbromhydrat, 10 g Bernsteinsäure und 10 g Brenzweinsäure wurden nach der bei Pyrro-ätioporphyrin IV angegebenen Methode 135 mg reines Porphyrin erhalten. Es entstand nebenher fast gar kein bromiertes Produkt.

Das Porphyrin krystallisiert aus Pyridin–Methylalkohol in schönen, blauvioletten Nadeln. Schmelzp. 309°.

4,988 mg Subst. (bei 130° im Vakuum getrocknet): 14,580 mg CO_2, 3,950 mg H_2O. — 3,986 mg Subst.: 0,435 ccm N (17°, 711 mm).

$C_{30}H_{34}N_4$	Ber.	C 79,95	H 7,61	N 12,44
	Gef.	„ 79,73	„ 7,74	„ 12,02.

Fe-Salz. Darstellung wie bei Pyrro-ätioporphyrin IV. Schmelzpunkt gegen 325°.

4,514 mg Subst. (bei 110° im Vakuum getrocknet): 10,970 mg CO_2, 2,395 mg H_2O, 0,685 mg Fe_2O_3.

$C_{30}H_{32}N_4FeCl$	Ber.	C 66,72	H 5,98	Fe 10,35
	Gef.	„ 66,28	„ 5,94	„ 10,61.

Cu-Salz. Darstellung wie bei Pyrro-ätioporphyrin IV. Schmelzp. 260°.

4,502 mg Subst.: 0,700 mg CuO.

$C_{30}H_{32}N_4Cu$	Ber. Cu 12,44	Gef. Cu 12,44.	

Pyrro-ätioporphyrin IV (1,3,5,8-Tetramethyl-2,6,7-triäthylporphin).

Man mischt 5 g 3,3′-Diäthyl-4,4′-dimethyl-5,5′-dibrompyrromethenbromhydrat mit 3,5 g 3,5,4′,5′-Tetramethyl-3′-äthyl-pyrromethenbromhydrat und 10 g Bernsteinsäure + 10 g Brenzweinsäure. Dieses Gemisch wird während 30 bis 40 Minuten auf 195—210° erhitzt, die Schmelze mit Eisessig und etwas konzentrierter HCl aufgenommen, mit viel Wasser verdünnt und das Porphyrin mit Natriumacetat ausgeflockt. Nach mehrmaligem Ausflocken wird mit Äther–Salzsäure fraktioniert. Ausbeute 160 mg reines Porphyrin.

Digitized by Google

Das Porphyrin krystallisiert aus reinem Pyridin in kleinen, spießigen Nadeln. Schmelzp. 327° (ab 322° Sintern).

Zur Analyse aus Pyridin krystallisiert und bei 130° getrocknet.

4,565 mg Subst.: 13,630 mg CO_2, 3,160 mg H_2O (0,010 mg Asche). — 3,577 mg Subst.: 0,389 ccm N (16°, 711 mm).

$C_{30}H_{34}N_4$	Ber.	C 79,95	H 7,61	N 12,44
	Gef.	„ 79,55	„ 7,74	„ 12,02.

Das Spektrum stimmt vollkommen mit den Spektren des Pyrro-ätioporphyrins V und den anderen überein. Das gleiche gilt für alle Derivate des Porphyrins.

Fe-Salz. Darstellung in viel Eisessig mit Ferroacetat + NaCl. Schwarze und rhombische Blättchen. Spektrum identisch mit dem von Pyrro-ätioporphyrin V. Zersetzt sich langsam gegen 330°.

2,965 mg Subst. (bei 110° im Vakuum getrocknet): 7,270 mg CO_2, 1,650 mg H_2O, 0,435 mg Fe_2O_3.

$C_{30}H_{32}N_4FeCl$	Ber.	C 66,72	H 5,98	Fe 10,35
	Gef.	„ 66,88	„ 6,23	„ 10,26.

Cu-Salz. Darstellung in Chloroform mit einer Lösung von Cu-Acetat in Methylalkohol. Spindelförmige und schief abgeschnittene Stäbchen. Schmelzp.: 333°; ab 325° Sintern. Spektrum identisch mit dem des Pyrro-ätio-V-Cu-Salzes.

5,736 mg Subst. (bei 110° im Vakuum getrocknet): 14,685 mg CO_2, 3,140 mg H_2O.

$C_{30}H_{32}N_4Cu$	Ber.	C 70,33	H 6,30
	Gef.	„ 69,82	„ 6,12

1,5-Dimethyl-2,6-diäthylporphin.

3,5-Dimethyl-4-äthyl-pyrromethen-bromhydrat (IV).

Man löst 1,0 g Pyrrol-α-aldehyd in ganz wenig Eisessig, gibt 1,3 g Kryptopyrrol und 5 Tropfen HBr hinzu. Durch starkes Kühlen und längeres Reiben erhält man das braunrote Methenbromhydrat. Ausbeute 1,1—1,4 g.

Umkrystallisiert aus Eisessig bildet es lange, gelbe, schief abgeschnittene Stäbchen. Schmelzp. 193° (unter Zersetzung, ab 145° Dunkelfärbung).

6,140 mg Subst.: 12,460 mg CO_2, 3,210 mg H_2O. — 3,154 mg Subst.: 0,264 ccm N (19°, 716 mm). — 6,058 mg Subst.: 3,940 mg AgBr.

$C_{13}H_{17}N_2Br$	Ber.	C 55,50	H 6,10	N 9,09	Br 28,56
	Gef.	„ 55,34	„ 5,85	„ 9,22	„ 27,69.

Digitized by Google

Bromierung. Man schlämmt 0,85 g Methenbromhydrat in 2 ccm Eisessig auf, gibt 5 ccm einer 10-proc. Bromlösung zu und erwärmt 10 Minuten am kochenden Wasserbad. Nach 3-stündigem Stehen Absaugen. Ausbeute 11 g. Verfärbt sich über 200°, ohne bis zu 300° zu schmelzen.

Bei Anwendung von weniger Brom erhält man das gleiche Bromprodukt, doch in viel geringerer Ausbeute (aus 1 g etwa 0,1—0,2 g). Beim Übergießen mit Aceton entwickelt das Bromprodukt starken Geruch nach Bromaceton.

2,900 mg Subst.: 0,172 ccm N (19°, 723 mm). — 4,297 mg Subst.: 5,280 mg AgBr.

$C_{13}H_{15}N_2Br_3$	Ber.	N 6,38	Br 54,63
	Gef.	„ 6,59	„ 52,29.

Dimethyl-diäthylporphin.

Man schmilzt 5 g des bromierten Methens aus Pyrrol-α-aldehyd und Kryptopyrrol mit 5 g Bernsteinsäure und 5 g Brenzweinsäure während 30 Minuten bei 190—210° und löst das Schmelzprodukt nach dem Zerkleinern in Pyridin. Man erhält so eine ziemlich reine Lösung des Porphyrins. Nach kurzem Fraktionieren mit Äther-Salzsäure treibt man es in Äther und erhält es daraus schön krystallisiert. Ausbeute 50 mg.

Das Porphyrin krystallisiert aus Äther in langen glänzenden Stäbchen; die Lösung in Pyridin ist viel reiner rot als die Lösung des Ätioporphyrins. Salzsäurezahl = 3. Schmelzp. 310°.

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. 625,1—620,7; 622,9 II. sehr schwach 615,2; III. 588,6; IV. 580,2; V. 576,2—571,5; 573,9 VI. 569,7—566,4; 568,1 VII. 564,3—558,8; 561,6 VIII. 553,3; IX. 534,8—521,0; 527,9 X. 507,5—475,4; 491,5 XI. sehr schwach 460,6; E.-Abs. 432.

Reihenfolge der Intensität: IX, VII, X; I, VIII, III; VI, V, IV, II, XI.

Spektrum in 5-proc. HCl:

I. 594,7—588,1 (Schatten bei 580); 591,4 II. 553,7—539,4 . . . 530,7; 546,6 E.-Abs. 420.

Reihenfolge der Intensität: II; I.

Digitized by Google

Bemerkenswert beim neutralen Spektrum ist die ungewöhnliche Stärke des VII. Streifens und die starke Ausbildung von II, III und VIII, die beim Ätioporphyrin ziemlich schwach sind; sonst erinnert das Spektrum an das des Ätioporphyrins. In saurer Lösung fällt der starke Nachschatten des II. Streifens auf, der die Stärke des ersten erreicht.

4,510 mg Subst.: 13,060 mg CO_2, 2,560 mg H_2O. — 3,825 mg Subst.: 0,488 ccm N (19°, 730 mm).

$C_{26}H_{26}N_4$	Ber.	C 79,14	H 6,65	N 14,22
	Gef.	„ 78,98	„ 6,35	„ 14,33.

4,5-Dimethyl-3-äthyl-pyrromethen-bromhydrat (V).

Die Darstellung dieses Methens erfolgt aus Pyrrol-α-aldehyd und Hämopyrrol in der gleichen Weise, wie bei dem Methen aus Pyrrol-α-aldehyd und Kryptopyrrol angegeben ist. Rotgelbe zu Büscheln vereinigte Stäbchen. Schmelzp. 197°.

Zur Analyse aus Eisessig krystallisiert und bei 75° getrocknet.

4,200 mg Subst.: 8,540 mg CO_2, 2,250 mg H_2O. — 3,215 mg Subst.: 0,275 ccm N (21°, 725 mm). — 5,673 mg Subst.: 3,820 mg AgBr.

$C_{13}H_{17}N_2Br$	Ber.	C 55,50	H 6,10	N 9,09	Br 28,56
	Gef.	„ 55,59	„ 6,01	„ 9,47	„ 28,66.

Bromierung. Man erhält beim Bromieren des Methens mit 3 Mol Brom aus 1 g Methenbromhydrat 1,5 g bromiertes Methen. Schmelzpunkt ab 145° Dunkelfärbung und langsame Zersetzung. Zur Analyse zweimal aus Eisessig umkrystallisiert, bei 80° getrocknet.

12,492 mg Subst.: 16,480 mg AgBr.

$C_{13}H_{15}N_2Br_3$	Ber. Br 54,62	Gef. Br 56,56

1,5-Dimethyl-2,6-diäthylporphin aus dem bromierten Methen aus Hämopyrrol + Pyrrol-α-aldehyd.

Genau nach der auf S. 244 angegebenen Vorschrift dargestellt. Es ergibt ein Porphyrin, das in allen seinen Eigenschaften völlig identisch ist mit dem dort beschriebenen. Mischschmelzpunkt keine Depression.

Hämin des Dimethyl-diäthylporphins. Die Darstellung des Hämins gelingt leicht durch Versetzen einer Porphyrinlösung in viel Eisessig mit einer Lösung von Ferroacetat und etwas NaCl in Eisessig. Sehr kleine, schwarzviolette Stäbchen.

4,585 mg Subst. (bei 100° im Vakuum getrocknet): 10,785 mg CO_2, 2,095 mg H_2O, 0,745 mg Fe_2O_3. — 2,977 mg Subst.: 0,304 ccm N (20°, 721 mm).

$C_{26}H_{24}N_4FeCl$	Ber.	C 64,53	H 5,00	N 11,59	Fe 11,55
	Gef.	„ 64,15	„ 5,11	„ 11,29	„ 11,36.

Digitized by Google

Hämochromogenspektrum in Pyridin:

I. 553,7—544,4; 549,1 II. 537,3; III. 530 . . . 524,3—510,3; 517,3 IV. 489 (sehr schwach). E.-Abs. 442.

Cu-Salz. Man löst das Porphyrin in heißem Chloroform und versetzt mit einer heißen Lösung von Cu-Acetat in Methylalkohol; das Cu-Salz kommt sofort in feinen, langen Nädelchen heraus.

Zur Analyse wurde es aus reinem Chloroform krystallisiert und bei 60° getrocknet. Schmelzp.: 312°.

2,995 mg Subst.: 7,540 mg CO_2, 1,445 mg H_2O.

$C_{26}H_{24}N_4Cu$	Ber.	C 68,45	H 5,40
	Gef.	„ 68,66	„ 5,40.

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. 565,5—558,5 . . . . 546,4; 562,0 II. 530,2—515,4 . . . 502,4. 522,8 E.-Abs. 420,5. Reihenfolge der Intensität: I, II.

Einwirkung von Oleum auf das Dimethyl-diäthylporphin.

Man löst das Porphyrin in Oleum, läßt 10—20 Minuten stehen und gießt dann vorsichtig auf Eis. Nach einigem Stehen fällt ein feiner Niederschlag aus, der abfiltriert, in NaOH (1-proc.) gelöst und mit verdünnter H_2SO_4 langsam wieder gefällt wird.

Das Spektrum des entstandenen Körpers ist ausgezeichnet durch eine sehr schwache und verwaschene Linie im Rot (etwa 623).

Spektrum in Pyridin.

I. 630,5 . . . 625,4—619,9; 622,7 II. 597,1 . . . 587,7—563,8; 575,8 III. 552,7—533,2; 542,9 IV. 518,0—497,8. 507,9 E.-Abs. 437.

Reihenfolge der Intensität: IV, III, II; I.

Das sulfurierte Produkt löst sich leicht in verdünnter NaOH; das Spektrum dieser Lösung ist sehr verwaschen:

I. Etwa 625,2; II. 592 . . . 574,2; III. 554,5; IV. 514. E.-Abs. 428.

Beim Bromieren von Dimethyl-diäthylporphin erhält man nur Perbromide; mit Aceton gekocht, wurde bei allen Bromierungen aus den Perbromiden wieder das Ausgangsmaterial erhalten.

Beim Fraktionieren des Porphyrins erhält man als Nebenprodukt einen Körper mit der HCl-Zahl etwa 7,5, den man nach 2—3maligem Fraktionieren mit Äther-HCl zuletzt in reinen Petroläther treibt. Nach dem Abdampfen des Petroläthers krystallisiert der Körper aus der konzentrierten Lösung aus. Kleine, grünschillernde, wetzsteinförmige Krystalle.

Digitized by Google

Die ätherische Lösung ist in dicker Schicht rot mit grüner Fluorescenz, in der Durchsicht blaugrün; in salzsaurer Lösung ist der Körper rein grünblau.

Spektrum in Pyridin:

I. 646,5—629,7 (638,1) ... 620,7; II. 611,0—606,3 (608,7); III. 590,3—578,1 (584,2);
IV. schwach 552,5; V. schwach 538; VI. 525,6—519,4 (522,5); VII. 507,7—482,5 (495,2)
(Aufhellung 492,5); VIII. sehr schwach 454; E.-Abs. 424.

Reihenfolge der Intensität: I, VII; VI, III; II, IV, V, VIII.

Spektrum in 10-proc. HCl:

I. verwaschen 633—615 (624); II. sehr schwach, etwa 520. E.-Abs. etwa 424.

Zur Analyse reichte die erhaltene Menge nicht.

Kondensation von Furfurol mit Kryptopyrrol.

Man löst 1,3 g Kryptopyrrol in wenig Eisessig, gibt das gleiche Volumen Äther und einige Tropfen HBr hinzu. Dann tropft man sehr langsam und unter stetem Reiben 2,0 g Furfurol in wenig Äther hinzu. Nach kurzer Zeit ist ein dicker Brei des dunkelgrünen Kondensationsproduktes entstanden, den man nach 1—2 Stunden absaugt und mit Äther auswäscht. Ausbeute 2 g.

Aus Eisessig–Äther wurde die Substanz zur Analyse umkrystallisiert, was jedoch nur unter Verlusten möglich ist. Kleine, prismatische Stäbchen von schöner grüner Farbe. Schmelzp. 157° (u. Zers.)

I. 4,585 mg Subst.: 10,115 mg CO_2, 2,920 mg H_2O. — 1,745 mg Subst.: 0,107 ccm N (18°, 708 mm). — 5,453 mg Subst.: 2,430 mg AgBr.
II. 4,268 mg Subst.: 9,425 mg CO_2, 2,868 mg H_2O. — 3,780 mg Subst.: 0,229 ccm N (22°, 719 mm). — 3,612 mg Subst.: 1,525 mg AgBr.

I. Gef.	C 60,33	H 7,14	N 6,70	Br 18,95
II. Gef.	„ 59,08	„ 7,51	„ 6,63	„ 18,03.

Die Darstellung einer freien Base aus dem Bromhydrat gelang nicht; mit NaOH oder mit NH_3 wurden nur Schmieren und mißfarbige Lösungen erhalten.

Darstellung des Methens aus Thiophen-α-aldehyd und Kryptopyrrol.

Man löst 1,1 g Thiophen-aldehyd und 1,2 g Kryptopyrrol in 3 ccm Sprit und reibt nach Zugabe von 5 Tropfen HBr, bis das hellbraune Methen zu krystallisieren beginnt. Dann wird mit etwas Äther durchgerieben, bis alles zu einem dicken Brei erstarrt ist. Ausbeute 2 g.

Digitized by Google

Zur Analyse krystallisiert man am besten aus Alkohol-Äther um; man muß dabei schnell arbeiten. Wenn man die Lösungen längere Zeit stehen läßt, erhält man intensiv grüne Lösungen, aus denen nichts mehr auskrystallisiert. Das Methen erscheint in gelben, rechteckigen Blättchen. Schmelzp. 133°.

5,355 mg Subst. (bei 65° im Vakuum getrocknet): 10,220 mg CO_2, 2,550 mg H_2O. — 3,350 mg Subst.: 0,137 ccm N (17°, 710 mm). — 4,370 mg Subst.: 2,610 mg AgBr.

$C_{13}H_{16}NSBr$	Ber.	C 51,97	H 5,41	N 4,70	Br 26,80
	Gef.	„ 52,15	„ 5,34	„ 4,50	„ 25,42.

Versuche, das Methen zu bromieren, mißlangen; es wurde entweder das Ausgangsmaterial oder nur Schmieren erhalten.

Beim Erhitzen des mit Brom behandelten Methens im Bombenrohr mit Eisessig-Bromwasserstoff während 2 Stunden bei 165—170° konnte keine Spur eines porphyrinähnlichen Produktes gefunden werden.

Unter gleichen Bedingungen wurde aus dem Methen nach Zusatz der gleichen Menge von 3,4'-Dimethyl-4,3'-diäthyl-5-brommethyl-5'-brompyrromethenbromhydrat nur Ätioporphyrin nachgewiesen.

Kondensation von 2,4-Dicarbäthoxy-3-methyl-5-formylpyrrol mit Malonsäure.

Man löst 5 g Malonsäure in 50 ccm Sprit, gibt 4,7 g frisch destilliertes Anilin und 10 g des α-Aldehyds hinzu und kocht 15 Stunden im Wasserbad. Nach dem Abdampfen des Alkohols erwärmt man den Rückstand kurz mit verdünnter HCl und wiederholt dies nach jeweiligem Abgießen der überstehenden Lauge zwei- bis dreimal, wodurch man einen zähen Brei erhält. Beim Übergießen mit 10-proc. NaOH löst sich die Acrylsäure (VI), während ein ziemlicher Rückstand ungelöst bleibt. Die filtrierte alkalische Lösung verdünnt man mit etwas Wasser und fällt mit HCl die Säure aus. Aus der Mutterlauge gewinnt man durch Aussalzen mit Kochsalz noch eine ziemliche Menge Acrylsäure. Gesamtausbeute 5—7 g.

Zur Analyse aus Eisessig-Äther krystallisiert und bei 80° getrocknet. Feine prismatische Stäbchen vom Schmelzp. 244°.

4,293 mg Subst.: 8,900 mg CO_2, 2,195 mg H_2O. — 4,080 mg Subst.: 0,194 ccm N (19°, 719 mm).

$C_{14}H_{17}O_6N$	Ber.	C 56,92	H 5,81	N 4,75
	Gef.	„ 56,54	„ 5,72	„ 5,15.

Digitized by Google

Hydrierung. Man gibt zu 3 g Acrylsäure 40 ccm H_2O, 1 ccm NaOH (10-proc.) und trägt unter Turbinieren während $1^1/_2$ Stunden 30 g Natriumamalgam (3-proc.) langsam ein. Nach dem Filtrieren äthert man einmal aus und fällt langsam mit verdünnter HCl. Über Nacht stehen lassen, absaugen und säurefrei waschen. Ausbeute 2,1—2,4 g. Aus Alkohol und Wasser in sehr feinen gebogenen Nadeln; Schmelzp. 209°.

4,400 mg Subst.: 9,180 mg CO_2, 2,565 mg H_2O. — 2,792 mg Subst.: 0,125 ccm N (17°, 720 mm).

$C_{14}H_{19}O_6N$	Ber.	C 57,31	H 6,53	N 4,78
	Gef.	„ 56,90	„ 6,52	„ 4,98.

3,5-Dicarbäthoxy-4,3',5'-trimethyl-4'-äthyl-pyrromethenbromhydrat.

Man gibt zu 1 g des α-Aldehyds auf einem flachen Uhrglas eine Lösung von 0,5 g Kryptopyrrol in 2 ccm Eisessig. Nach tüchtigem Mischen setzt man 1 ccm HBr hinzu und erhält beim Reiben einen dicken Brei des Methenbromhydrates in fast quantitativer Ausbeute. Mit Äther kann das Krystallisieren wesentlich beschleunigt werden. Zum Umkrystallisieren darf nur ganz wenig Eisessig verwendet und ganz kurz am Wasserbad erwärmt werden, sonst tritt vollkommene Verschmierung ein. Schmelzp. 160—162°, ab 130° Dunkelfärbung. Kurze, braungelbe, schief abgeschnittene Stäbchen.

Zur Analyse bei 70° konstant getrocknet.

3,664 mg Subst.: 7,330 mg CO_2, 1,960 mg H_2O. — 2,937 mg Subst.: 0,169 ccm N (19°, 721 mm).

$C_{20}H_{27}O_4N_2Br$	Ber.	C 54,65	H 6,20	N 6,38
	Gef.	„ 54,56	„ 5,98	„ 6,38.

Freie Base des Methens. Das HBr-Salz wird schnell in wenig heißem Sprit gelöst, mit 3—4 Tropfen NH_3 versetzt und unter Kühlung mit einem Glasstab verrieben, bis das Methen in Flocken zu krystallisieren beginnt. Nach 3 bis 4 Stunden Absaugen, aus Sprit und Wasser umkrystallisiert. Lange, rotgelbe, zu Bündeln vereinigte Nadeln. Sehr leicht löslich in Sprit. Schmelzp. 107°.

Digitized by Google

3,676 mg Subst.: 9,080 mg CO_2, 2,445 mg H_2O. — 3,190 mg Subst.: 0,234 ccm N (19°, 723 mm).

$C_{20}H_{26}O_4N_2$	Ber.	C 67,00	H 7,32	N 7,82
	Gef.	„ 67,36	„ 7,44	„ 8,15.

2,5-Dicarbäthoxy-4,3',5'-trimethyl-4'-propionsäure-pyrromethenbromhydrat (VIII).

Zur Darstellung mischt man 1,25 g α-Aldehyd mit 0,85 g Kryptopyrrolcarbonsäure zusammen, kühlt stark ab und gibt 12 ccm Eisessig und 2 ccm HBr hinzu. Man läßt 1—3 Stunden stehen, saugt ab und wäscht mit Eisessig-Äther. Ausbeute 40—80 Proc., oft auch totale Verschmierung. Beim Umkrystallisieren aus Eisessig darf wegen der sehr leichten Zersetzlichkeit nur schwach erwärmt werden und muß nach dem Filtrieren sofort mit Äther gefällt werden. Schwarz glänzende, gelb durchscheinende Tafeln. Schmelzp. 137—138° unter Zersetzung.

4,215 mg Subst.: 8,035 mg CO_2, 2,125 mg H_2O. — 5,388 mg Subst.: 2,130 mg AgBr.

$C_{21}H_{27}O_6N_2Br$	Ber.	C 52,16,	H 5,63	Br 16,54
	Gef.	„ 52,12	„ 5,64	„ 16,83.

Studien in der Thiophenreihe.[1])
XXI. Zur Kenntnis des Indophenins;

von *Wilhelm Steinkopf* und *Johannes Roch.*

[Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Dresden.]

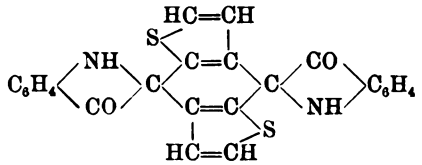
(Eingegangen am 1. September 1930.)

Die Konstitution des Indophenins ist bis heute noch nicht mit Sicherheit bekannt. Die erste Konstitutionsformel haben C. Liebermann und Krauß[2]) aufgestellt (I). Danach sind die α-Kohlenstoffatome zweier Isatine mit den α- und

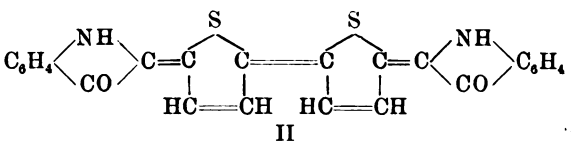
[1]) 20. Mitteilung: A. 448, 210 (1926). [2]) B. 40, 2499 (1907).

Digitized by Google

β-Kohlenstoffatomen zweier Thiophenkerne derartig verknüpft, daß die α-C-Atome der Isatine in einen zentral gelegenen p-chinoiden Sechsring eingebaut sind. Dadurch sowie durch die zweimalige Wiederholung des roten Isatinrestes wird die blaue Farbe des Indophenins erklärt.

I 

Dieser Erklärung der Farbe stimmen W. Schlenk und O. Blum[1]) nicht zu, denn der Formel fehlt die ausschlaggebende Doppelbindung des Isatins. Das Liebermannsche Indophenin ist vielmehr ein Derivat der Ketoform des farblosen Indoxyls. Auf Grund der von ihnen beobachteten Tatsache, daß nur Thiophene mit 2 freien α-Stellungen Indophenine geben, auf Grund weiter der von Thöl[2]) festgestellten Bildung von 2,2'-Dithienyl aus Thiophen und Schwefelsäure geben sie dem Indophenin die Formel II mit dithienylartig verknüpften Thiophenkernen, wobei sie, da eine Molekulargewichtsbestimmung wegen der Schwerlöslichkeit des Indophenins nicht möglich war, seine Molekulargröße aus Analogie zu dem aus Mesoxalsäureester und Isatin dargestellten Mesoxophenin als richtig annehmen.



II

Schließlich hat G. Heller[3]) festgestellt, daß nur solche Isatinderivate Indophenine geben, die am α-C-Atom, nicht aber solche, die am β-C-Atom substituiert sind. Er schließt daraus, daß in II die Thiophenkerne am β-C-Atom des Isatins sitzen.

Gegen die Richtigkeit dieser Formel sprechen verschiedene Gründe. Einmal entsteht Dithienyl nach Thöl nur in sehr

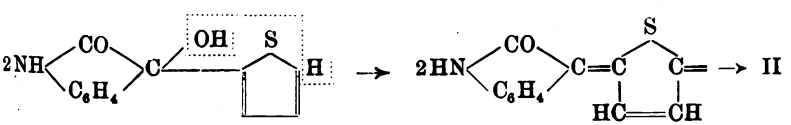
[1]) A. **433**, 95 (1923). [2]) B. **27**, 665 (1894).
[3]) Z. Ang. **37**, 1017 (1924).

Digitized by Google

mäßiger Ausbeute, während die Ausbeute an Indophenin sehr befriedigend ist. Vor allem ist aber bisher kein chinoides Thiophenderivat bekannt. Schlenk[1]) hat selbst aus der Tatsache, daß Trithienylmethyl-perchlorat in seinen Eigenschaften vollkommen mit Triphenylmethyl-perchlorat übereinstimmt, den Schluß gezogen, daß die gefärbten Triarylcarbinolsalze keine chinoide Struktur besitzen können, weil dem Trithienyl-perchlorat keine chinoide Konstitution zukommen könne.

Dazu kommt die Schwierigkeit der Formulierung des Reaktionsverlaufs, der bei der Bildung des Indophenins stattfinden müßte. Zweierlei kommt in Betracht. Es kann sich primär durch oxydative Wirkung der Schwefelsäure Dithienyl bilden (dies ist offenbar die Ansicht Schlenks, da er ja diese Dithienylbildung mit als Erklärung seiner Theorie heranzieht) und daraus mit 2 Mol Isatin das Indophenin. Dann müßte aber zweimal O + H abgespalten werden (vielleicht als Wasserstoffsuperoxyd), ein Vorgang, der zum mindesten sehr merkwürdig wäre.

Oder man könnte annehmen, daß sich zunächst ein Isatin an ein Thiophen addiert, daß dann das dabei entstehende Hydroxyl mit dem am 5-Kohlenstoffatom des Thiophens sitzenden Wasserstoff als Wasser austritt, und daß schließlich zwei der dabei entstehenden Reste sich zu Indophenin vereinigen:



Auch diese Formulierung wäre reichlich gezwungen.

Wir haben deshalb die Untersuchungen über Indophenin nochmals aufgegriffen, um zu prüfen, einmal ob überhaupt zur Indopheninbildung ein oxydierendes Agens, wie es ja Schwefelsäure vorstellt, nötig ist, oder ob ein nur wasserabspaltendes Mittel genügt, und dann, ob und wie Dithienyl mit Isatin reagiert, insbesondere ob dabei Indophenin entsteht.

[1]) W. Schlenk u. R. Ochs, B. 48, 676 (1915).

Digitized by Google

2,2'-Dithienyl, das nach bekannten Methoden[1]) unbequem oder mit geringer Ausbeute erhalten wird, haben wir entsprechend der Diphenyldarstellung von Sakellarios und Kyrimis[2]) aus Thienylmagnesium-bromid und Kupfer-2-chlorid zwar nicht mit der gleich guten Ausbeute, aber doch mit einer solchen von 44 Proc. d. Th. dargestellt. Auch *5,5'-Dibrom-2,2'-dithienyl* sowie das bisher unbekannte *5,5'-Dimethyl-2,2'-dithienyl* ließen sich so gewinnen.

Bei der Kondensation von Dithienyl mit Isatin, die mit *Schwefelsäure* unter den Bedingungen der Indophenindarstellung[3]) vorgenommen wurde, erhielten wir einen blauen Körper, der beim Auskochen mit 50-proc. Essigsäure und Eisessig seine Farbe mehr und mehr verlor, bis schließlich ein *olivgrüner*, amorpher Körper als Hauptreaktionsprodukt zurückblieb. Den gleichen Körper erhielten wir beim Erhitzen von Isatin, Dithienyl und *Chlorzink*, also ohne jedes oxydierende Mittel, bei 100°.

Dieser Körper — wir nennen ihn vorläufig „Körper A" — setzte seiner Untersuchung erheblichen Widerstand entgegen. Er war in fast allen Lösungsmitteln praktisch unlöslich. Nur konz. Schwefelsäure löste ihn mit *blauer* Farbe, also unter irgendeiner Umwandlung, woraus Wasser ihn mit rotvioletter Farbe ausfallen ließ. Dieses Produkt ist nicht etwa Indophenin, denn es ist leicht löslich in Ammoniak, also eine Säure. Wir haben sie wegen mangelnder Reinigungsmöglichkeit bisher nicht näher untersucht. Außerdem löste sich Körper A einigermaßen in Phenol und in Pyridin, war daraus aber nur durch Wasser amorph wieder auszufällen. Ferner trat bei diesem und den anderen in dieser Arbeit beschriebenen Körpern die Unannehmlichkeit auf, daß sie infolge ihres amorphen Charakters anorganische Stoffe adsorbierten und so stets einen größeren oder geringeren Glührückstand gaben, der bei den Analysen zwar in Betracht gezogen wurde, die Resultate aber ungenau werden läßt.

C-, H- und N-Bestimmung sowie Molekulargewicht des

---

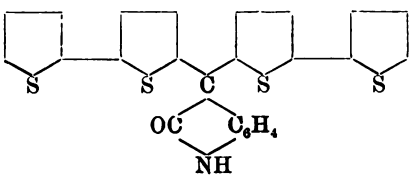
[1]) Thöl, a. a. O.; Eberhard, B. 27, 2919 (1894).
[2]) B. 57, 322 (1924).
[3]) v. Baeyer u. Lazarus, B. 18, 2637 (1885).

Digitized by Google

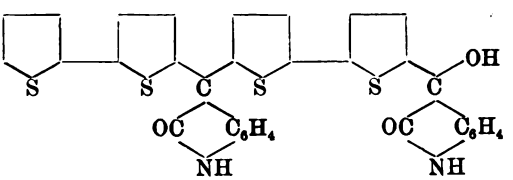
Körpers A stimmten annehmbar mit der Formel $C_{40}H_{24}O_2N_2S_6$, nur der Schwefel zeigte ein Minus von etwa 2,5 Proc. Wir nehmen trotzdem die Formel für die richtige an, einmal weil auch in anderen Fällen der Schwefel nicht quantitativ zu erfassen war, dann aber aus Analogiegründen mit dem aus Bromisatin (siehe unten) erhaltenen Körper. Die Formel entspricht einem Produkt: 3 Dithienyl + 2 Isatin − 2 H_2O.

Umsetzung mit *p-Nitro-* bzw. *p-Brombenzoylchlorid* in Pyridin gab Derivate, deren Analysen (beim Bromprodukt auch der S-Gehalt) auf die erwarteten N-Dibenzoylkörper genügend stimmten. Hydrosulfit bildet mit Körper A einen gelbbraunen, an der Luft wieder oliv werdenden Körper. Eigentliche Verküpung unter Lösen tritt nicht ein.

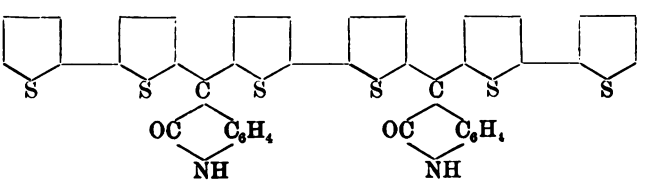
Während hier Schwefelsäure und Chlorzink zum gleichen Resultat führten, gab *Bromisatin* und Dithienyl mit *Chlorzink* zwar einen analogen, ebenfalls *olivgrünen* Körper (B) im Verhältnis 3 Dithienyl : 2 Bromisatin; mit *Schwefelsäure* ent-



a



b



A

stand aber ein *blaues*, mit Hydrosulfit verküpbares Produkt C im Verhältnis 1 : 1, also im gleichen Verhältnis, in dem Thio-

Digitized by Google

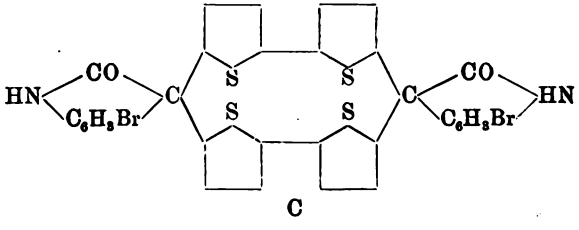
phen und Isatin zum Indophenin zusammentreten, so daß beiden Körpern offenbar eine analoge Konstitution zukommt.

Die einfachste und zwangloseste Erklärung der Bildung und Konstitution von Körper A und B ist unter Berücksichtigung der von Schlenk und Heller gefundenen Tatsachen, daß Thiophene nur mit den α-C-Atomen, Isatin nur mit dem β-C-Atom reagiert, folgende: Isatin wird zuerst mit 2 Mol Dithienyl zu a kondensiert. Über b bildet sich dann auf Grund des analogen Vorganges A.

Körper A ist demnach anzusprechen als *Bis-[α-oxo-dihydro-β-indoliden]-tris-[α-dithienyl]*. Diese Reaktionen haben durchaus ihre Analogien, z. B. die Wasserabspaltung zwischen Dithienyl und II in der Bildung von 4-Oxy-tetraphenylmethan aus Triphenyl-carbinol und Phenol[1]), die sich ebenfalls mit Schwefelsäure bewerkstelligen läßt.

Körper B ist dann das entsprechende, in den Phenylkernen bromierte Produkt.

Für den *blauen* Körper C muß man wohl eine analoge Bildungsweise annehmen. Sein Molekulargewicht ließ sich nicht feststellen. Wir nehmen aus Analogie mit dem Schlenkschen Mesoxophenin an, daß in ihm ein Produkt aus 2 Mol Dithienyl und 2 Mol Bromisatin vorliegt, und können uns seine Entstehung nicht anders denken, als daß er durch Ringschluß aus dem (bromierten) Zwischenprodukt b gebildet wird:



C

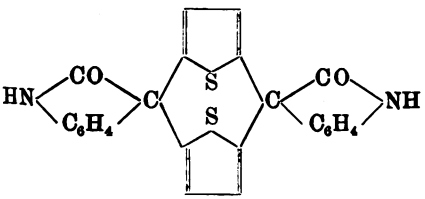
Er wäre dann zu bezeichnen als *cycl.-Bis-[α-oxo-dihydro-β-[bromindoliden]]-bis-[α-dithienyl]*.

Wie gesagt muß Indophenin nach Entstehung und Eigenschaften dem Körper C analog konstituiert sein. Daß die Schlenk-Hellersche Formel unwahrscheinlich ist, geht

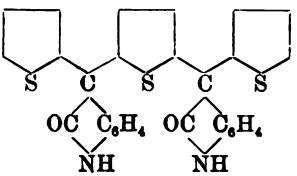
[1]) Baeyer u. Villiger, B. 35, 3018 (1902).

Digitized by Google

einmal daraus hervor, daß man aus Dithienyl und Isatin nicht zum Indophenin, sondern zu ganz anderen Körpern kommt. Wollte man aber die Zugehörigkeit des Körpers C zum Indophenin im Schlenkschen Sinne zum Ausdruck bringen, so käme man für C zu einer sehr unwahrscheinlichen Formel mit 4 miteinander verbundenen chinoiden Thiophenkernen, die in der Thiophen- und Benzolreihe ohne jede Analogie wäre. Man kommt also zu dem Schluß, daß man dem Indophenin vorläufig nicht gut eine andere als Formel III zuerteilen kann:



III



IV

Allerdings enthält weder diese noch die für C aufgestellte Formel einen chinoiden Kern, der die Farbe erklären könnte. Denkt man daran, daß durch Belastung der α-C-Atome im Thiophen Valenzen am Schwefel frei werden[1]), so könnte man durch gegenseitige Absättigung dieser zu einer Formulierung kommen, die über konjugierte, chinonähnliche Doppelbindungen verfügt. Das ist indessen gar nicht nötig. Wir wissen, daß in Körpern mit mehreren chromophoren Gruppen bei Ersatz einer solchen, in diesem Falle einer CO-Gruppe des farbigen Isatins, durch auxochrome Gruppen intensive Farbvertiefung eintreten kann.[2]) Und daß der Thiophenkern, insbesondere wenn er sich in einem Ring befindet, auxochrom wirken kann, zeigt z. B. die rote Farbe des Dinaphtylenthiophens gegenüber dem gelben Trinaphtylen-benzol. Auch A. v. Weinberg[3]) hat vor kurzem darauf hingewiesen, daß die Fähigkeit des Schwefels, die Farbintensität zu erhöhen, eintritt, wenn er mit Kohlenstoff oder Kohlenstoff und Stickstoff zu Ringen verbunden ist. Und er meint, daß man bei

[1]) Steinkopf, A. **430**, 95 (1923).
[2]) R. Scholl, B. **36**, 3426 (1903). [3]) B. **63**, 117 (1930).

Digitized by Google

schwefelhaltigen Farbstoffen gegenüber der Tendenz, alle Farbstoffe in ein Chinonschema zu pressen, mißtrauisch sein müßte. Jedenfalls liegt vom Standpunkt der Farbigkeit aus kein Grund vor, die vorgeschlagene Formel des Indophenins und damit überhaupt der Indophenine abzulehnen.

Die ersten Analysen des Indophenins selbst[1]) ergaben mit der Theorie nicht gut übereinstimmende Zahlen, während merkwürdigerweise das bei dem Indophenin aus Bromisatin nicht der Fall war. Erst v. Baeyer und Lazarus[2]) und später Liebermann und Pleus[3]) haben stimmende Werte für das gewöhnliche Indophenin gefunden. Wir konnten bei der Arbeitsweise nach Baeyer und Lazarus trotz sehr häufiger Darstellungen bei Verwendung von Thiophen aus Acetylen oder Bernsteinsäure (Liebermann verwandte Benzol-Thiophen in einer Konzentration von etwa 0,5 Proc.) *niemals* stimmende Werte erhalten. Um subjektive Fehler auszuschließen, haben wir Darstellung und Analyse von dritter Seite[4]) ausführen lassen, doch mit demselben Erfolg. Stets war der C-Gehalt zu niedrig, im günstigsten Falle um 2 Proc.

Der Grund dafür ließ sich bei der quantitativen Verküpung des Indophenins mit Hydrosulfit finden. Diese verläuft nur zu etwa 50—60 Proc. Dann bleibt ein unverküpbarer, *olivgrüner* Rückstand, der sich in konz. Schwefelsäure mit *blauer* Farbe löst. Die Analyse deutet in den C- und H-Werten auf ein dem Körper A analoges Kondensationsprodukt aus 3 Thiophen und 2 Isatin von der Formel IV, so daß bei der Indopheninbildung die beiden Reaktionen, die beim Dithienyl entweder zum Körper A bzw. B oder zu C führen, hier nebeneinander verlaufen würden. Der S-Gehalt ist wie dort zu niedrig. Das Molekulargewicht ließ sich noch nicht bestimmen, da der Körper noch schwerer löslich als das Dithienylderivat ist und sich in Pyridin überhaupt nur zu etwa 10 Proc. löst, so daß möglicherweise hier mehrere Kon-

[1]) v. Baeyer, B. 16, 1478 (1883). [2]) B. 18, 2637 (1885).
[3]) B. 37, 2463 (1904).
[4]) Die Darstellung führte Herr Dr. H. Dehnert, die Analyse Herr Privatdozent Dr. M. Boëtius liebenswürdigerweise aus. Letzterem verdanken wir auch eine Reihe weiterer Mikroanalysen.

Digitized by Google

densationsprodukte verschiedener Zusammensetzung vorliegen. Farbe und Eigenschaften zeigen aber, daß diese dem Körper A analog gebaut sein müssen.

Übrigens erhielten wir aus Thiophen, Isatin und *Chlorzink* bei 100° ebenfalls ein Indophenin, das das gleiche Minus an Kohlenstoff aufwies und bei der Verküpung die gleichen Verhältnisse gab, also mit dem bekannten Indophenin identisch ist. Das zeigt, daß bei der Indopheninbildung lediglich Wasserabspaltung und keine Oxydation eintritt, und widerlegt damit völlig die alte Ansicht[1]) von der notwendigen Anwesenheit von Oxydationsmitteln. Der Befund spricht aber auch wiederum gegen die Schlenksche Dithienylformel.

Dagegen läßt sich das aus Bromisatin dargestellte *Bromindophenin* bis auf einen Rückstand von 7 Proc. quantitativ verküpen. Das erklärt dessen stimmende Analysen, die auch wir bestätigen konnten. Hier bildet sich der dem Körper A analoge Körper nur in geringen Mengen. Zu über 90 Proc. verläuft die Reaktion unter Ringschluß zum echten Indophenin. Möglicherweise haben v. Baeyer und Lazarus sowie Liebermann und Pleus zufällig Bedingungen getroffen, bei denen das auch bei der Reaktion zwischen Thiophen und Isatin der Fall war. Wir haben auch bei einem großen Überschuß von Thiophen oder von Isatin stets beide Körper erhalten.

Übrigens spricht noch eine Tatsache gegen die chinoide Formulierung. *Thiophten* gibt nach Oster[2]) mit Isatin zwei Kondensationsprodukte, ein *graues* im Verhältnis 1 : 1, das sich wie unser Körper A in Schwefelsäure mit blauer Farbe löst, und ein *blaues* im Verhältnis 1 Thiophten : 2 Isatin, das offenbar dem Indophenin analog gebaut ist. Über die Konstitution dieser Körper machen wir uns schon bestimmte Vorstellungen, die aber noch der schon eingeleiteten experimentellen Prüfung bedürfen. Auf keinen Fall läßt sich aber aus dem Thiophten ein chinoider Körper konstruieren.

Die Reaktionen zwischen Isatinen und Thiophenen verlaufen also in zwei Richtungen: Bildung offenkettiger Verbindungen vom Typus A und B oder Bildung von Ringen vom Typus C. Die letzteren sind die echten, blauen Indo-

[1]) Bauer, B. **37**, 1244, 3128 (1904).
[2]) B. **37**, 3348 (1904).

Digitized by Google

phenine. Diese Reaktionen gehen entweder parallel (gewöhnliches Indophenin) oder es überwiegt die erste (Dithienyl + Isatin) bzw. die zweite (Thiophen + Bromisatin). Oder es läßt sich je nach den Kondensationsmitteln wahlweise die erste oder zweite zur Hauptsache realisieren (Dithienyl + Bromisatin).

Versuche.

2,2'-Dithienyl.

Eine Grignardlösung aus 280 g Bromthiophen, 2500 ccm Äther und 50 g Magnesium wird unter Feuchtigkeitsausschluß und guter Eiskühlung langsam zu einer Suspension von 231 g wasserfreiem Kupfer-2-chlorid in 750 ccm absoluten Äther gegeben. Unter Wärmeentwicklung verwandelt sich das Kupfersalz in eine schmutziggrüne, zähe Masse. Nach 1-stündigem Kochen wird unter Kühlung mit Eis–Kochsalz mit Eiswasser und verdünnter Salzsäure zersetzt, die Ätherschicht mit Ammoniak und Wasser gewaschen, mit Tierkohle geschüttelt und über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers bleiben 95 g eines dunklen Öles, das nach der Destillation (Siedep. 125—128° bei 12 mm) zu Krystallen vom Schmelzpunkt des *Dithienyls*[1]) 33° erstarrt. Ausbeute 63 g = 44 Proc. d. Th.

5,5'-Dibrom-2,2'-dithienyl.

12 g 2,5-Dibromthiophen werden mit 1,5 g Magnesium in 60 ccm Äther grignardiert. Zum Schluß $^1/_2$ Stunde kochen! Die Lösung wie oben zu 7 g Kupfer-2-chlorid in 20 ccm abs. Äther geben. Weiterverarbeitung wie oben. 9 g Öl, das, ohne es zu destillieren, bald erstarrt. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 143°, wie angegeben.[2]) Ausbeute 3 g = 38 Proc. d. Th.

5,5'-Dimethyl-2,2'-dithienyl.

Angewandt: Grignardlösung aus 27 g 2-Brom-5-methylthiophen, 5 g Magnesium und 250 ccm Äther sowie 21 g Kupfer-2-chlorid in 150 ccm Äther. Verarbeitung wie oben. Resultierendes Öl erstarrt nach 24stündigem Stehen im Wärmeexsiccator (45°) größtenteils. Trocknen auf Ton, Umkrystallisieren aus Alkohol. Perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzp. 67°. Ausbeute 2,5 g = 12 Proc. d. Th.

---

[1]) Thöl, B. 27, 666 (1894).

[2]) Auwers u. Bredt, B. 27, 1744 (1894).

Digitized by Google

3,763 mg Subst.: 8,565 CO_2, 1,810 g H_2O.

$C_{10}H_{10}S_2$	Ber.	C 61,82	H 5,15
	Gef.	,, 62,08	,, 5,38.

Bis-[α-oxo-dihydro-β-indoliden]-tris-[α-dithienyl] (*A*).

1. *Mit Schwefelsäure*: Eine Lösung von 5 g Dithienyl in 500 ccm thiophenfreiem Benzol wird mit einer eisgekühlten Lösung von 5 g Isatin in 100 g reinster Schwefelsäure (1,82) 2 Minuten bei 0—3° geschüttelt und in etwa 3 Liter Wasser gegossen. Der entstehende, schwer filtrierbare Niederschlag wird mit kaltem und heißem Wasser gewaschen, 6-mal mit je 250 ccm 50-proc. Essigsäure und so oft mit ebensoviel Eisessig je 10 Minuten ausgekocht, bis der ablaufende Eisessig sich nicht mehr blau färbt und das Unlösliche rein olivgrün aussieht (etwa 12-mal!). Dann wird mit Alkohol gut gewaschen und bei 80° im Vakuum getrocknet. Ausbeute 4 g.

Der Körper besitzt keinen Schmelzpunkt. Umkrystallisieren läßt er sich nicht. Er ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, nur in Xylol, Chinolin, Tetralin, Pyridin und Phenol ist er sehr schwer löslich. Konz. Schwefelsäure löst mit blauer Farbe, Wasser fällt einen violettblauen Körper, der in Ammoniak löslich ist.

0,1481 g Subst.: 0,3457 g CO_2, 0,0433 g H_2O. — 0,1828 g Subst.: 0,4258 g CO_2, 0,0542 g H_2O. — 0,2288 g Subst.: 6,55 ccm N (19°, 748 mm). — 3,640 mg Subst.: 6,049 mg $BaSO_4$. — 3,672 mg Subst.: 6,115 mg $BaSO_4$. — 3,660 mg Subst.: 0,020 mg = 0,54 Proc. Rückstand.[1])

	$C_{40}H_{24}O_2N_2S_6$			
Ber.	C 63,49	H 3,20	N 3,70	S 25,40
Gef.	,, 63,68, 63,54	,, 3,27, 3,32	,, 3,29	,, 22,83, 22,88.

2. *Mit Chlorzink*: 3,3 g Dithienyl und 5,5 g Isatin wurden mit 18 g Chlorzink 2 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Die schmierige Reaktionsmasse wurde mehrfach mit Wasser gewaschen und mit Alkohol und Äther ausgekocht.

Graugrünes Produkt, das zur Reinigung in viel Pyridin gelöst und mit Wasser gefällt wurde. Geringe Mengen von Zink sind selbst durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure nicht zu entfernen.

0,0764 g Subst.: 0,1796 g CO_2, 0,0224 g H_2O. — 0,0844 g Subst.: 2,7 ccm N (16°, 752 mm). — 4,545 mg Subst.: 7,417 mg $BaSO_4$. — 4,641 mg Subst.: 0,096 = 2,07 Proc. Rückstand.

[1]) Bei den Analysen bezieht sich die Angabe der Substanzmenge stets auf das um das Unverbrennliche verminderte Gewicht.

Digitized by Google

$C_{40}H_{24}O_2N_2S_6$	Ber.	C 63,49	H 3,20	N 3,70	S 25,40
	Gef.	,, 64,13	,, 3,28	,, 3,74	,, 22,41.

Molekulargewichtsbestimmung im Depressimeter: 1,2709 g in 8,5 g Phenol. ($K = 72$) Δ 1,34°.

$C_{40}H_{24}O_2N_2S_6$ Ber. M 756,6 Gef. M 827, 725.

p-Nitrobenzoyl-Verbindung. 0,75 g des mit Chlorzink gewonnenen obigen Körpers wurden in 30 ccm Pyridin gelöst, mit 18,5 g p-Nitrobenzoylchlorid 2 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde in Wasser gegossen, der dunkelgrüne Niederschlag abfiltriert, mehrfach erst mit Äther, dann mit Alkohol ausgekocht und bei 120° getrocknet.

4,129 mg Subst.: 9,375 mg CO_2, 1,260 mg H_2O. — 4,907 mg Subst.: 0,2283 ccm N (22°, 742 mm). — 4,146 mg Subst.: 0,017 = 0,41 Proc. Rückstand.

$C_{54}H_{30}O_8N_4S_6$	Ber.	C 61,45	H 2,87	N 5,31
	Gef.	,, 61,94	,, 3,41	,, 5,28.

p-Brombenzoyl-Verbindung. In gleicher Weise aus 0,75 g mit Schwefelsäure erhaltenen Kondensationsprodukten, 40 ccm Pyridin und 15 g p-Brombenzoylchlorid. Rohprodukt 12mal mit je 100 ccm Alkohol ausgekocht und im Vakuum bei 75° getrocknet.

0,2541 g Subst.: 6,45 ccm N (20°, 736 mm). — 0,1633 g Subst.: 0,0527 g AgBr. — 0,1272 g Subst.: 0,1681 g $BaSO_4$.

$C_{54}H_{30}O_4N_2Br_2S_6$	Ber.	N 2,49	Br 14,24	S 17,14
	Gef.	,, 2,86	,, 13,73	,, 18,15.

cycl.-Bis-[α-oxo-dihydro-β-[bromindoliden]]-bis-[α-dithienyl] (C)

2 g Dithienyl in 200 ccm thiophenfreiem Benzol mit einer eisgekühlten Lösung von 4 g Bromisatin in 100 g Schwefelsäure (1,82) 3 Minuten bei 0° geschüttelt. Weiterverarbeitung wie oben. Das blaue, amorphe Produkt wurde bei 130° getrocknet. Es läßt sich mit Hydrosulfit verküpen.

0,1200 g Subst.: 0,2219 g CO_2, 0,0286 g H_2O. — 0,1017 g Subst.: 0,0511 g AgBr, 0,1372 g $BaSO_4$. — 0,0896 g Subst.: 0,0447 g AgBr, 0,1177 g $BaSO_4$.

	$C_{32}H_{16}O_2N_2Br_2S_4$			
Ber.	C 51,32	H 2,16	Br 21,36	S 17,14
Gef.	,, 50,45	,, 2,67	,, 21,38, 21,23	,, 18,53, 18,04.

Bis-[α-oxo-dihydro-β-[bromindoliden]]-tris-[α-dithienyl].

1,7 g Dithienyl und 3,4 g Bromisatin mit 5 g Chlorzink 2 Stunden auf 100°. Reaktionsprodukt 3mal mit je 200 ccm Wasser und je 4mal mit je 150 ccm Äther und Alkohol ausgekocht. Olivgrüner Körper, der bei 130° getrocknet wurde. Löslichkeitsverhältnisse und Verhalten

Digitized by Google

gegen konz. Schwefelsäure wie bei dem Produkt aus Dithienyl und Isatin.

0,1671 g Subst.: 0,0680 g AgBr, 0,2501 g $BaSO_4$. — 0,1680 g Subst.: 0,0692 g AgBr, 0,2519 g $BaSO_4$.

$C_{40}H_{22}O_2N_2Br_2S_6$	Ber. Br 17,48		S 21,04
	Gef. ,, 17,32, 17,53		,, 20,56, 20,59.

Molekulargewichtsbestimmung im Depressimeter: 0,4104 g in 8,66 g Phenol. Δ 0,41°.

$C_{40}H_{22}O_2N_2Br_2S_6$	Ber. M 914,5	Gef. M 881.

Thiophen, Isatin und Chlorzink.

2,1 g Thiophen und 3,7 g Isatin wurden mit 5 g Chlorzink 2 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Die rötlichviolette Reaktionsmasse wurde mehrfach mit Wasser und Alkohol ausgekocht. 1,2 g eines der Farbe nach dem Indophenin völlig gleichen Produktes. Küpenfarbstoff. Löslichkeit wie die des Indophenins. Kein Schmelzpunkt.

3,079 mg Subst.: 7,135 g CO_2, 1,044 g H_2O. — 5,829 mg Subst.: 6,490 mg $BaSO_4$. — 3,079 mg Subst.: 0,103 = 3,35 Proc. Rückstand.

$C_{24}H_{14}O_2N_2S_2$	Ber. C 67,60	H 3,31	S 15,02
	Gef. ,, 65,41	,, 3,93	,, 15,53

Verküpung des Indophenins.

2 g Indophenin (mit Schwefelsäure nach v. Baeyer und Lazarus gewonnen) wurden in 250 ccm Wasser suspendiert und mit 20 ccm 25-proc. Natronlauge und 70 ccm Hydrosulfitlösung (1,075) versetzt. Sofort Küpenbildung. Die Küpe ist rotbraun mit intensiver grüner Fluorescenz. 10 Minuten auf 60° erwärmt, durch eine Glasfritte filtriert, das Ungelöste nach dem Trocknen und Pulvern in gleicher Weise behandelt und dies so oft (im ganzen 6 mal) wiederholt, bis Küpenbildung völlig aufgehört hatte und der nicht verküpbare Rückstand rein olivgrün aussah. Dieser wurde mehrfach mit heißem Wasser gewaschen und bei 130° getrocknet. Ausbeute 40 bis 50 Proc. der angewandten Substanz.

Besitzt keinen Schmelzpunkt. Löst sich schwerer als das Produkt aus Dithienyl und Isatin. In Schwefelsäure löslich mit blauer Farbe.

Digitized by Google

0,1303 g Subst.: 0,2924 g CO_2, 0,0397 g H_2O. — 0,1312 g Subst.: 6,25 ccm N (14°, 748 mm). — 0,1432 g Subst.: 0,1570 g $BaSO_4$. — 0,1303 g Subst.: 0,0075 = 5,75 Proc. Rückstand.

$C_{28}H_{18}O_2N_2S_3$	Ber.	C 65,88	H 3,53	N 5,49	S 18,82
	Gef.	,, 64,96	,, 3,41	,, 5,91	,, 14,96.

Zum Vergleich wurde das mit Chlorzink erhaltene Indophenin in gleicher Weise verküpt. Dabei entstand ein völlig gleiches Produkt.

3,079 mg Subst.: 7,135 mg CO_2, 1,044 mg H_2O. — 0,103 mg = 3,31 Proc. Rückstand.

$C_{28}H_{18}O_2N_2S_3$	Ber.	C 65,88	H 3,53
	Gef.	,, 65,41	,, 3,92.

Bromindophenin ergab bei der Verknüpfung aus 1,5 g nur 0,1 g = 7 Proc. Unverküpbares.

Über eine Abbausäure des Ergosterins*);

von *Fritz Reindel* und *Karl Niederländer.*

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München.]

(Eingelaufen am 2. September 1930.)

Die Methode des oxydativen Abbaus war bis vor wenigen Jahren die einzige, die in der Chemie der Sterine und Gallensäuren einen tieferen Einblick in die Konstitution dieser Körperklassen gewährt hat. Ihr gesellt sich neuerdings die Methode der Dehydrierung des Gerüstes mit Schwefel und Selen hinzu[1]), die eine wertvolle Stütze der auf ersterem Wege gewonnenen Ergebnisse gebracht hat. Es mag dem mit der Materie weniger Vertrauten vielleicht auffallend erscheinen, daß ein Eindringen in die Konstitution des Ergosterins auf

*) Da wir die Arbeit aus äußeren Gründen auf kurze Zeit unterbrechen müssen, veröffentlichen wir hier einen Teil unserer Ergebnisse, trotzdem unsere Versuche noch nicht zur restlosen Aufklärung der Konstitution der Säure geführt haben.

[1]) O. Diels u. Mitarbeiter, A. **459**, 1 (1927); **478**, 129 (1930).

Digitized by Google

oxydativem Wege bis jetzt nicht zu einem greifbaren Ergebnis geführt hat. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, daß sowohl die von anderer Seite, wie auch von uns ausgeführten, und nach allen Richtungen variierten Versuche, von winzigen Mengen krystallisierter Produkte abgesehen, der Hauptsache nach zu uneinheitlichen und durch keine Methode rein zu gewinnenden Ölen führt. Lediglich die Behandlung des Ergosterins $C_{27}H_{42}O$ mit Kaliumpermanganat in der Kälte, führte zu einem krystallisierten Produkt[1]), das nach unserer damaligen Auffassung die Formel $C_{26}H_{42}O_4$ hat, also unter Verlust eines C-Atoms und unter Eintritt von 3 Sauerstoffatomen in das Molekül entstanden war. Es haben sich neuerdings Zusammenhänge ergeben, die für dieses Oxydationsprodukt auch eine Formel $C_{27}H_{44}O_4$ wahrscheinlich machen. Ein tieferer Eingriff in das Sterinmolekül hat keinesfalls stattgefunden.

Wir sind nun von neuem an den oxydativen Abbau herangegangen mit der Absicht, das Ergosterin mit den energischsten Mitteln zu oxydieren und so den gegen Oxydationsmittel stabilsten Komplex des Moleküls, vielleicht auch Spaltstücke der noch gar nicht festgelegten Seitenkette zu ermitteln. Wir oxydierten das Ergosterin mit konz. Salpetersäure (D. 1,4) und erinnerten uns dabei des Verhaltens der *Cholsäure* $C_{24}H_{40}O_5$ und ihrer Oxydationsprodukte der *Bilian*- und *Cilian*-Säure, die unter denselben Versuchsbedingungen unter Abbau zweier C-Atome in die Biloidansäure $C_{22}H_{32}O_{12}$ eine noch einen Fünfring enthaltende Hexacarbonsäure übergehen. Wenn die drei Doppelbindungen im Ergosterinmolekül eine ähnliche Verteilung aufweisen, wie in der aus Cholsäure durch Abspaltung dreier Moleküle Wasser hergestellten Cholatriensäure, so war ein ähnlicher Oxydationsverlauf nicht unwahrscheinlich.

Wie vorweg genommen sei, geht jedoch der Abbau des Ergosterins weiter. Bei Behandlung mit konz. Salpetersäure geht zunächst das Sterin unter stürmischer Entwicklung von Stickoxyden in Lösung. Untersucht man in diesem Stadium

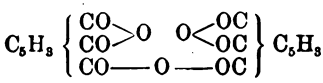
[1] A. **466**, 136 (1928).

Digitized by Google

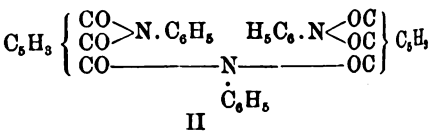
das Reaktionsprodukt genauer, so kann man durch Fällen mit Wasser nitrierte Produkte erhalten, deren Reinigung jedoch unmöglich ist. Bei mehrtägigem Erwärmen der Lösung (etwa 100°) verschwinden die Nitrokörper und mit abnehmenden Flüssigkeitsvolumen krystallisiert eine Säure der Formel $C_8H_6O_6$ vom Schmelzp. 268° und Anhydridbildung. Sie ist optisch inaktiv, leicht löslich in Wasser. Bei richtig geleitetem Prozeß wird sie zu 50 Proc. d. Th. erhalten. Die sämtlichen Sauerstoffatome verteilen sich auf drei Carboxylgruppen; denn die Säure bildet einen Trimethylester, einen Dimethylester, ferner zwei isomere Monomethylester. Analysen, Methoxylbestimmungen, Molekulargewicht des Trimethyl- und Monomethylesters und Äquivalentgewicht der Säure weisen auf obige Bruttoformel hin, die nunmehr in folgender Weise aufgelöst werden kann: $C_5H_3(COOH)_3$. Sie ist gegen weitere Oxydation mit konz. Salpetersäure, beim Kochen mit Chromsäure-Eisessig, $KMnO_4$ in Aceton, Ozon in wäßriger Lösung stabil.

Die drei Carboxylgruppen verhalten sich bei der Veresterung nicht gleichwertig. Methylalkoholische Salzsäure verestert beim Stehen in der Kälte je nach der Zeitdauer, nach zwei Tagen eine Carboxylgruppe, nach acht Tagen zwei Carboxylgruppen, während die 3. Carboxylgruppe nur durch Diazomethan zu verestern ist. Umgekehrt werden durch Kochen des Trimethylesters mit methylalkoholischer Kalilauge zuerst (nach $^1/_4$ Stde.) zwei Estergruppen unter Bildung eines isomeren Monomethylesters abgespalten, dessen letzte Estergruppe erst durch zweistündiges Kochen angegriffen wird unter Rückbildung der Ausgangstricarbonsäure. Beide Monomethylester verlieren beim Erhitzen auf 120° i. V. außer 1 Mol. Krystallwasser auch 1 Mol. Methylalkohol unter Bildung derselben Anhydridsäure.

Die Säure bildet mit Acetanhydrid sehr leicht ein zweifaches Anhydrid, dem wohl die Konstitution I



I



II

Digitized by Google

zukommt, nachdem die andere isomere Formel aus räumlichen Gründen weniger wahrscheinlich ist.

Sehr charakteristisch ist auch das Anilinsalz der Säure, das sich, als sehr schwer löslich, bei Zugabe von Anilin zur methylalkoholischen Lösung der Säure in Blättchen abscheidet. Zu ganz anderen Produkten gelangt man jedoch beim Erwärmen der Tricarbonsäure mit Anilin ohne Lösungsmittel. Nach kurzem Erwärmen erhält man eine voluminöse Ausscheidung, die das, dem Säureanhydrid entsprechende Trianilid II darstellt. Bei längerem Kochen der Säure oder des Trianilids mit überschüssigem Anilin bildet sich dagegen eine in schön rotgefärbten Krystallen sich abscheidende Verbindung in welcher der Analyse und dem sonstigen Verhalten nach eine Molekülverbindung von 2 Mol. Anilin mit dem vorher erwähnten Trianilid vorliegt.

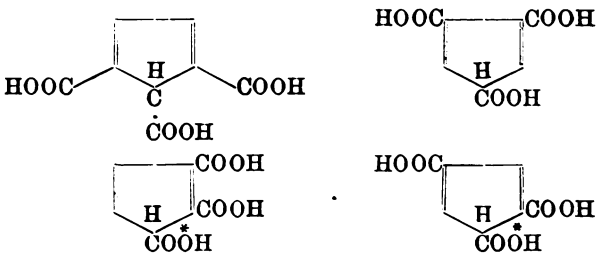
Die Bestimmung nach Zerewitinoff ergab bei der Säure drei aktive Wasserstoffatome. Erwartungsgemäß lieferte der Trimethylester keine Spur von Methan. Wir haben aber die Umsetzungsprodukte von Methylmagnesiumjodid mit dem Trimethylester näher untersucht. Durch Umsetzung der drei Estergruppen in bekannter Weise ist dabei ein dreiwertiger Alkohol zu erwarten. Es gelang uns nicht, denselben anders als in öligem Zustande zu erhalten. Durch Oxydation dieses Produktes mit CrO_3 in Eisessig erhielten wir eine schön krystallisierte Verbindung, deren Analyse am besten auf ein Triketon: $C_5H_3(CO \cdot CH_3)_3$ stimmt, dessen Entstehung sich auch erklären läßt.

Der Säure liegt ein Kohlenwasserstoff C_5H_6 zugrunde. Da sich weder die Säure, noch irgend ein Ester unter den verschiedensten Bedingungen katalytisch hydrieren läßt, Brom nicht verbraucht wird, die Säure außerdem in alkalischer Lösung Permanganat nicht entfärbt, kommt eine stark ungesättigte aliphatische Kette nicht in Frage. Wir sind der Ansicht, daß als Grundkohlenwasserstoff nur das Cyclopentadien zu diskutieren ist. Unsere bisherigen Ergebnisse führen daher dazu in der Abbausäure eine *Cyclopentadientricarbonsäure* zu erblicken. Leider ist es uns bis jetzt nicht geglückt, diese Ansicht durch Decarboxylierung zu stützen.

Digitized by Google

Der Grund hierfür liegt in den Eigenschaften der Säure, die sich entweder der Decarboxylierung unter Anhydridbildung entzieht oder der völligen Verkohlung anheimfällt.

Wenn der Grundkern unserer Säure das Cyclopentadien ist, so müssen in ihr (nachdem eine Malonsäure dem Verhalten nach wohl ausscheidet) zwei Carboxylgruppen benachbart sein, womit das Verhalten unserer Verbindung (Anhydridbildung, Bildung von Anhydridsäure aus den Monomethylestern) auf das Beste übereinstimmt. Bezüglich der 3. Carboxylgruppe neigen wir der Ansicht zu, daß dieselbe an der CH_2-Gruppe des Cyclopentadiens haftet, weil sich vielleicht so die Stabilität der Säure gegen weitere Oxydation verstehen läßt. So verdichten sich die zahlreichen Möglichkeiten auf folgende 4 Formeln:



Zwei davon enthalten ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, ein Anhaltspunkt für die weitere experimentelle Bearbeitung.

Das Auftreten einer Cyclopentadien-tricarbonsäure ist zwar aus der bisher ermittelten Formel der Sterine erklärlich, aber unter den von uns angewandten scharfen Oxydationsbedingungen doch recht unerwartet. Es erschien uns lange Zeit unwahrscheinlich, daß ein Cyclopentadienderivat gegen Oxydationsmittel so resistent sein sollte. Nun ist das Gebiet der Cyclopentadienpolycarbonsäuren noch nicht ausgebaut, so daß es nicht möglich ist Vergleiche mit bekannten Säuren durchzuführen. Als einzige Säure fanden wir das Dimere der Cyclopentadienmonocarbonsäure, die Dicyclopentadien-dicarbonsäure, die aber auch unter milden Bedingungen sofort oxydiert wird, sich auch glatt zu Cyclopentadien- bzw. Dicyclopentadien decarboxylieren läßt, wie einige Versuche er-

Digitized by Google

gaben. Es muß also die Anhäufung mehrerer Carboxylgruppen im Cyclopentadienring sein, die seine Eigenschaften so grundlegend verändern.

Weniger auffallend ist die Stabilität der Säure und der Ester gegen katalytisch erregten Wasserstoff, die ja auch bei den Benzolpolycarbonsäuren bekannt ist. Leicht reduziert wird dagegen sowohl die Säure wie der Trimethylester durch Natriumamalgam bzw. Aluminiumamalgam. Wir hoffen, durch diese Reaktion den Anschluß an die bekannten Cyclopentantricarbonsäuren zu gewinnen. Die Versuche in dieser Richtung, erschwert durch das Auftreten zahlreicher stereoisomerer Säuren, sind jedoch noch im Gange.

Bis zur genauen Festlegung der Konstitution der Säure muß natürlich auch die Auswertung des Ergebnisses in bezug auf die Konstitution des Ergosterins unterbleiben. Wir halten es aber für wohl möglich, daß wir mit dieser Oxydationsmethode den Ring IV des Sterins (die bisherigen Ergebnisse bestätigend) herausgeschält haben.

Besonders hervorgehoben sei, daß diese Abbausäure spezifisch für Ergosterin ist. Wir haben eine ganze Reihe von Sterinen und ihre Hydrierungsprodukte unter den beschriebenen Bedingungen oxydiert. Weder aus Cholesterin, aus Sitosterin, aus Zymosterin, auch aus keinem der hydrierten Ergosterine (Ergostenol und Ergostanol) konnten wir die Säure erhalten. Bemerkenswert ist, daß auch bestrahltes Ergosterin, bei dem die letzten Reste des Ergosterins durch Digitonin entfernt waren, die Säure nur in Spuren lieferte.

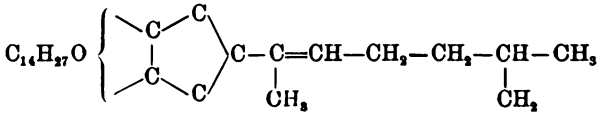
Zur Festlegung der Lage der Doppelbindungen im Ergosterin und seinen Derivaten haben wir neuerdings auch die *Ozonisierung* angewendet. Bei Einwirkung von 8—10-proc. Ozon auf Ergosterinacetat in Tetrachlorkohlenstofflösung konnten wir durch Aufspaltung des krystallinischen Ozonids eine neutrale Verbindung fassen, deren Semicarbazon die Formel $C_7H_{15}ON_3$ besitzt (Schmelzpunkt 127°). Wir glauben, daß hier das *Semicarbazon* des *Isocapronaldehyds* (III)

$$\text{III } CH_3.\underset{\dot{C}H_3}{CH}.CH_2.CH_2.CHO \rightarrow \text{IV } HOOC.\underset{\dot{C}H_3}{CH}.CH_2.CH_2.COOH$$

vorliegt, obwohl der Vergleich mit synthetischem Material

Digitized by Google

noch aussteht. Wir werden aber bestärkt in dieser Auffassung durch eine gleichzeitig entstehende zweibasische Säure, deren Analyse auf die Methylglutarsäure stimmte (IV) und die möglicherweise durch Aufoxydation einer Methylgruppe des Aldehyds hervorgegangen ist.[1]) Die Bestätigung obiger experimenteller Befunde durch synthetisches Material vorausgesetzt, würde das Auftreten des Isocapronaldehyds bei der Ozonidspaltung beweisen, daß eine Doppelbindung des Ergosterins in der Seitenkette steht:



Durch Oxydation mit Salpetersäure könnte daraus sehr wohl die Cyclopentadien-tricarbonsäure als oxydatives Abbauprodukt entstehen, wie es im vorausgehenden beschrieben ist. Ebenso haben wir durch Ozonisierung des Ergostenolacetates neutrale Produkte erhalten, die die obige Lage einer Doppelbindung durchaus stützen, darüber soll jedoch in einer weiteren Arbeit berichtet werden.

Wieder ist es uns eine angenehme Pflicht den Firmen E. Merck, Darmstadt und I. G. Farbenindustrie Werk Elberfeld für die Unterstützung unserer Arbeit mit Ausgangsmaterial zu danken. Ferner danken wir der Justus v. Liebig-Gesellschaft für die Bewilligung eines Stipendiums an den einen von uns.

Beschreibung der Versuche.

Oxydation des Ergosterins mit konz. Salpetersäure.

In 150 ccm konz. HNO_3 (1,4), die sich in einem geräumigen Becherglas befinden, trägt man langsam, unter öfterem Umschütteln 10 g Ergosterin in kleinen Portionen ein, indem man die jeweils bald eintretende heftige Reaktion vor neuer Zugabe von Sterin abklingen läßt.

Die Reaktionsmasse erhält man dann, das Becherglas mit Uhrglas bedeckt, mit kleiner Flamme in schwachem Sieden.

---

[1]) Vgl. analoge Übergänge: J. Bredt, B. **14**, 1780 (1881); **15**, 2318 (1882); **32**, 3661 (1899); A. **366**, 56 (1909); E. Cahen, C. 1917, II, 801.

Digitized by Google

Nach 1—2 Tagen ist alles Sterin in Lösung gegangen und nach etwa 100 Stunden beginnt in der Hitze die Krystallisation der Säure, wenn das Volumen der Flüssigkeit sich auf etwa $^1/_4$—$^1/_5$ verringert hat. Man unterbricht, überläßt einen Tag der Krystallisation und saugt auf einer Glasnutsche ab. Durch weiteres, wiederholtes Einengen des Filtrates, evtl. unter neuem Zusatz von konz. HNO_3 lassen sich noch beträchtliche Mengen Säure gewinnen. Die abfiltrierte Säure wird über Ätzkali im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute bis zu 2,5 g.

Unterbricht man die Oxydation vor der oben angegebenen Zeit und verdünnt die Reaktionsmasse mit Wasser, so werden orangegelbe Verbindungen ausgefällt, die auf Grund ihres Stickstoffgehaltes als Nitrokörper angesprochen werden müssen. Hierfür spricht auch, daß sie sich mit tief orangeroter Farbe in Alkali lösen. Ihre Menge ist um so größer, je früher die Oxydationsreaktion unterbrochen wird. Alle Versuche Zwischenprodukte in einheitlichem Zustand zu fassen, sind vergeblich gewesen.

Die erhaltene Rohsäure schmilzt noch sehr unscharf zwischen 210 und 260° infolge Verunreinigung durch anhaftende Nitrokörper aus den Mutterlaugen.

Für die *Reinigung der Säure* haben sich verschiedene Wege als gangbar erwiesen, von denen der erste am geeignetsten ist.

1. Extraktion der kaltgesättigten wäßrigen Lösung mit dem zweifachen Volumen Äther (Nitrokörper in Äther gelöst, Säure darin fast unlöslich), die wäßrige Lösung mit wenig Tierkohle aufkochen, rasch filtrieren und Filtrat zur vollständigen Abscheidung der Säure mit konz. HCl versetzen. Schmelzp. 268° (und Braunfärbung).

2a) Hochvakuumsublimation bei 0,01 mm Hg bei 150 bis 200°.

b) Kurzes Kochen der Rohsäure mit möglichst wenig Essigsäureanhydrid und krystallisieren lassen.

Nach 2a und b erhält man das Anhydrid der Abbausäure, welches durch kalte 10-proc. NaOH aufgespalten wird; beim Ansäuern mit konz. HCl wird die Säure (Schmelzp. 265 bis 268°) gefällt.

3. Reinigung über das in Methylalkohol schwer lösliche

Digitized by Google

Anilinsalz. 1 g Säure wird in 5 ccm CH_3OH gelöst und mit der gleichen Menge Anilin in Methylalkohol (1 : 1) versetzt: Sofortige Krystallisation, zur vollständigen Abscheidung eine halbe Stunde in Eis stellen. Zersetzung mit verdünnter NaOH und Anilin abtreiben. Fällung der alkalischen Lösung mit konz. HCl.

Die Säure liefert aus konz. HNO_3 eiförmige lanzettliche Krystalle, aus Wasser, verdünnter Salzsäure, zu Rosetten vereinigte Nadeln bzw. Stäbchen, bei langsamer Krystallisation auch rhombische Blättchen.

Die unter verschiedenen Bedingungen getrocknete Säure ergab 11,73, 11,60, 12,10 Proc. Verlust, was $1^1/_2$ Mol H_2O entspricht. Ber.: 12,01 Proc.

4,110[1]) mg, 4,752[2]) mg, 4,715[3]) mg, 4,622[4]) mg Subst.: 7,42 mg, 8,445 mg, 8,490 mg, 8,28 mg CO_2, 1,12 mg, 1,35 mg, 1,43 mg, 1,435 mg H_2O.

$C_8H_6O_6$ (198)

Ber. C 48,47 H 3,06 Gef. 49,24, 48,48, 49,10, 48,86 3,05, 3,18, 3,19, 3,47.

Titration. 0,0845 g Säure: 12,5 ccm $^n/_{10}$-KOH (Phenolphtalein). Äquiv. Ber. (198) = 66,0. Gef. 67,6.

Die Säure ist leicht löslich in Bicarbonat, Methylalkohol, schwerer in Wasser, Aceton, konz. Salzsäure, Salpetersäure, fast unlöslich in Äther, Eisessig, Benzol.

Sie gibt ein in Wasser und Alkohol schwer lösliches saures Natrium- und Kaliumsalz; desgleichen Fällungen mit Bleiacetat, Silbernitrat. Charakteristisch ist das in Methylalkohol schwer lösliche saure Anilinsalz.

Zerewitinoff-Bestimmung. I. Kristallwasserfreie Säure $C_8H_6O_6$:
0,1207 g Subst.: 48,5 ccm CH_4 (24°, 720 mm) entsprechen 3,04 H.
II. Krystallwasserhaltige Säure $C_8H_6O_6 . 1^1/_2\ H_2O$:
0,0684 g Subst.: 44,5 ccm CH_4 (23°, 718 mm) entsprechen 5,6 H.

Anhydrid der Säure.

a) Durch Hochvakuum-Sublimation bei 0,01 mm Hg und 150—200° Ölbadtemperatur. Rautenförmige Blättchen vom Schmelzp. 268°.

[1]) Rohsäure im Hochvakuum destilliert.
[2]) Mit Äther und Tierkohle gereinigte Säure.
[3]) Säure aus Trimethylester (Schmelzp. 123—124°).
[4]) Säure aus dem isomeren Trimethylester (Schmelzp. 125°).

Digitized by Google

b) Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (bessere Methode). Krystallisation in Stäbchen vom Schmelzp. 268°.

4,380 (nach b) mg Subst. (bei 90° im Vakuum getrocknet): 9,095 mg CO_2, 0,895 mg H_2O.

$C_{16}H_6O_9$ (342) Ber. C 56,13 H 1,77 Gef. C 56,63 H 2,29.

Decarboxylierungsversuche. Die Behandlung mit 20-proc. NaOH bei 250° im Druckrohr, Kalischmelze, Destillation mit Natronkalk, Calciumoxyd, Zinkstaub, Erhitzen des Bariumsalzes, Kochen mit konz. Schwefelsäure bewirken entweder keine Veränderung der Säure oder Verflüchtigung unter Anhydridbildung oder totale Zerstörung.

Versuche zur oxydativen Aufspaltung. Gegen Permanganat, Chromsäure in Eisessig erweist sich die Säure auch in der Hitze stabil. Ozonisierung in wäßriger Lösung war ohne Einwirkung. Nur durch Chromsäure-Schwefelsäure wird die Säure vollkommen verbrannt.

Reduktionsversuche. Katalytische Hydrierung der Säure als Na-Salz mit Platin und Wasserstoff, ferner des Monomethylesters (Schmelzp. 150—152°) in Eisessig, sowie des Trimethylesters (Schmelzp. 123—124°) in Äther sind erfolglos. Auch durch saure Reduktionsmittel, z. B. Zinkstaub und Eisessig war keine Veränderung zu beobachten. Die Reduktion in alkalischem Medium mit Natriumamalgam führt augenscheinlich zu demselben öligen Produkt wie die Verseifung des Reduktionsproduktes des Trimethylesters (siehe dort).

Saures Anilinsalz der Abbausäure. Versetzt man die möglichst konz. methylalkoholische Lösung der Säure mit etwa der gleichen Gewichtsmenge Anilin in CH_3OH, so beginnt alsbald die Ausscheidung eines in schönen Tafeln krystallisierenden Produktes vom Schmelzp. 300°. Die Analyse stimmt auf ein saures Anilinsalz $C_8H_6O_6 \cdot 2\,H_2NC_6H_5 \cdot 2\,H_2O$. Durch verdünnte NaOH wird die Verbindung sofort gespalten unter Abscheidung von Anilintröpfchen.

Trianilid. Die Einwirkung von Anilin auf die Säure 268° verläuft bei Ausschluß von Lösungsmittel anders als in Methylalkohol. Erwärmt man die beiden Komponenten nur schwach, so tritt starkes Aufquellen ein und die Flüssigkeit erstarrt

Digitized by Google

zu einem Krystallbrei. Die entstandene Substanz ist schwer löslich in allen organischen Lösungsmitteln, krystallisiert aus Eisessig in sehr feinen seidenglänzenden Nadeln, Schmelzpunkt $> 300^0$; auch aus Pyridin umkrystallisierbar.

4,952 mg Subst. (bei 100° im Vakuum getrocknet): 13,08 mg CO_2, 1,69 mg H_2O. — 3,640 mg Subst.: 0,244 ccm N_2 (16°, 708 mm).

$C_{34}H_{21}O_6N_3$	Ber.	C 71,94	H 3,73	N 7,40
	Gef.	„ 72,06	„ 3,82	„ 7,38.

Die Verbindung ist durch konz. Säuren sowohl, als auch durch Alkali äußerst schwer spaltbar.

Molekülverbindung des Trianilids mit Anilin. Erhitzt man die Komponenten des vorigen Versuchs 5 Minuten, so geht das anfangs ausgeschiedene Trianilid mit intensiver Rotfärbung in Lösung. Beim Abkühlen scheiden sich ziegelrote lanzettliche Krystalle aus. (Schmelzp. über 300°.)

Die Substanz wird zur Analyse über $CaCl_2$ ohne Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

5,370 mg Subst.: 14,41 mg CO_2, 2,32 mg H_2O. — 4,742 mg Subst.: 0,433 ccm N_2 bei 23°, 722 mm.

$C_{46}H_{35}O_6N_5$	Ber.	C 73,28	H 4,65	N 9,29
	Gef.	„ 73,18	„ 4,83	„ 10,01.

Es liegt eine Molekülverbindung von zwei weiteren Molekülen Anilin mit dem Trianilid vor. Eine Bestimmung des angelagerten Anilins als Chlorhydrat durch Abspaltung des Anilins in methylalkoholischer Salzsäure ergab die 2 Mol. Anilin entsprechende Menge.

0,2692 g Subst. geben 0,092 g Anilinchlorhydrat.

$C_{34}H_{21}O_6N_3 . 2\,H_2NC_6H_5$ Ber. 24,71 Gef. 24,56

Der von Anilin befreite Rückstand ist nach Eigenschaften und Analyse identisch mit dem Trianilid.

Die Verbindung wird auch durch schwaches Erwärmen, Behandlung mit organischen Lösungsmitteln, sowie mit Wasser rasch entfärbt, langsam im Vakuum über Chlorcalcium, Ätzkali oder Phosphorpentoxyd.

Die Ester.

Monomethylester. 1 g Säure wird in 5 ccm abs. Methylalkohol gelöst und bei Eiskühlung HCl-Gas bis zur beginnen-

Digitized by Google

den Ausscheidung der Säure (etwa $^1/_4$ Stunde) eingeleitet. Man gibt wieder Alkohol zu bis zur Lösung des Niederschlages und läßt 1—2 Tage stehen. Der Alkohol wird bei 30—40° im Vakuum abgedampft; der über KOH getrocknete Rückstand aus Wasser umkrystallisiert. Dünne Stäbchen vom Schmelzp. 150—152°.

330,6 mg Subst. verloren bei 90° im Vakuum über P_2O_5 25,2 mg.

H_2O Ber. 7,83 Gef. H_2O 7,62.

4,751 mg Subst. bei 90° im Vakuum getrocknet: 8,835 mg CO_2, 154 mg H_2O. — 3,217 mg Subst.: 4,23 mg AgJ.

$C_9H_8O_6$ (212)	Ber.	C 50,93	H 3,80	OCH_3 14,63
	Gef.	„ 50,72	„ 3,63	„ 17,95.

Bei höherer Temperatur (120°) verliert der bei 90° im Vakuum vorgetrocknete Ester 1 Mol. Methylalkohol unter Bildung der Anhydridsäure, die unter weiterer Anhydrierung bei 268° schmilzt.

193,0 mg Subst. verlieren bei 120° im Vakuum 31,00 mg.

Ber. CH_3OH 15,1 Gef. CH_3OH 16,06.

Der nicht vorgetrocknete Ester verliert bei 120° H_2O und CH_3OH. 22,265 mg Subst. verloren bei 120° im Vakuum 4,96 mg.

$H_2O + CH_3OH$ Ber. 21,76 Gef. 22,27.

Vergleiche dieselbe Erscheinung beim isomeren Monomethylester (Schmelzp. 172°).

Molekulargewichtsbestimmung.

5,121 mg Subst. in 49,056 mg Campher: $\Delta = 18{,}3°$. — 0,1325 mg Subst. in 15,762 mg Eisessig: $\Delta = 0{,}158°$.

Mol.-Gewicht Ber. 212,0 Gef. 228, 207.

Der Ester ist gegen Alkali sehr empfindlich. Schon beim Auflösen in 10-proc. NaOH in der Kälte findet Verseifung zur Säure vom Schmelzp. 268° statt.

Dimethylester. Die Veresterung und Aufarbeitung wird ausgeführt wie beim Monomethylester (Schmelzp. 150—152°) angegeben, mit dem Unterschiede, daß man die Reaktionszeit auf 8—10 Tage erstreckt. Der Ester krystallisiert in Tafeln, die meist radial geordnet sind. Schmelzp. 140—143°.

4,505 mg Subst. (bei 90° im Vakuum getrocknet): 8,745 mg CO_2, 1,89 mg H_2O. — 2.98 mg Subst.: 5,575 mg AgJ.

$C_{10}H_{10}O_6$ (226)	Ber.	C 53,08	H 4,46	OCH_3 27,45
	Gef.	„ 52,94	„ 4,70	„ 24,71.

Digitized by Google

Die Verseifung erfolgt durch $^1/_2$stündiges Kochen des Esters mit wäßriger KOH. Beim Ansäuern mit konz. HCl Krystallisation der freien Säure in Nadeln vom Schmelzp. 268°.

Trimethylester. Zur Darstellung dieses Esters kann die rohe Säure verwendet werden. Man löst 1 g Säure in etwa 30—40 ccm Aceton, evtl. unter Zusatz einiger Tropfen Wasser, und läßt bis zur bleibenden Gelbfärbung ätherische Diazomethanlösung zufließen. Die filtrierte Reaktionslösung dampft man auf dem Wasserbad zur Trockenheit ein, nimmt mit Äther auf, filtriert von unlöslichen Verunreinigungen und verdampft den Äther. Der Rückstand wird aus Methylalkohol umkrystallisiert. Trapezähnliche Tafeln und Stäbchen vom Schmelzp. 123—124°.

4,755[1]) mg, 4,210[2]) mg Subst. (bei 90—100° im Vakuum getrocknet): 9,62 mg, 8,59 mg CO_2, 2,10 mg, 1,89 mg H_2O. — 5,038[1]) mg, 4,325[2]) mg Subst.: 14,46 mg, 12,32 mg AgJ.

$C_{11}H_{12}O_6$ (240,1)

Ber.	C 54,98	H 5,04	OCH_3 38,76
Gef.	,, 55,18, 55,65	,, 4,94, 5,02	,, 37,92, 37,63.

Molekulargewichtsbestimmung. 5,19 mg, 7,207 mg Subst. in 48,59 mg, 51,25 mg Campher: $\Delta = 16{,}5°$, 17,95°.

0,1419 g Subst. in 13,185 g Benzol: $\Delta = 0{,}193°$.

Mol.-Gewicht Ber. 240 Gef. 259, 313, 286.

Aus den Mutterlaugen wird eine zweite Krystallisation vom Schmelzp. 125° erhalten, die mit der zuerst beschriebenen eine Depression von 7° gibt und auch in der Krystallform von ihr verschieden ist. Wir konnten nicht einwandsfrei entscheiden, ob es sich dabei um einen isomeren Ester handelt, da die völlige Reindarstellung schwierig ist und die Analysenergebnisse schwankend waren.

Der Trimethylester (Schmelzp. 123—124°) wurde auch bei weiterer Methylierung des Monomethylesters (Schmelzpunkt 150—152°) mit Diazomethan erhalten.

Die totale Verseifung der Trimethylester (Schmelzp. 123 bis 124° und 125°) durch zweistündiges Kochen mit methylalkoholischem Kali unter Rückfluß liefert die Ausgangssäure (Schmelzp. 268°) zurück.

---

[1]) Aus Säure mit Diazomethan.

[2]) Aus Monomethylester (Schmelzp. 150—152°) mit Diazomethan.

Digitized by Google

Durch *Reduktion* des Trimethylesters (Schmelzp. 123 bis 124°) mit Aluminiumamalgam in Äther erhält man eine ölige Verbindung, deren Bearbeitung noch nicht abgeschlossen ist.

Isomerer Monomethylester. 0,1 g Trimethylester (Schmelzpunkt 123—124°) in 5 ccm CH_3OH gelöst, wird mit einer Lösung von 0,1 g KOH in 1 ccm H_2O $^1/_4$ Stunde lang gekocht. Nach raschem Abdampfen des Alkohols auf dem Wasserbad wird die alkalische Lösung mit konz. HCl angesäuert. Die Ausscheidung (roh, Schmelzp. 164—168°) wird aus Wasser umkrystallisiert: Rautenförmige Blättchen vom Schmelzp. 172°.

22,8 mg Subst. bei 90° im Vakuum getrocknet verlieren 1,8 mg.

Ber. H_2O 7,83 Gef. H_2O 7,89.

4,190 mg Subst. (bei 90° im Vakuum getrocknet): 7,835 mg CO_2, 1,56 mg H_2O. — 3,942 mg Subst.: 5,48 mg AJ.

$C_9H_8O_6$ (212)	Ber. C 50,93	H 3,80	OCH_3 14,63
	Gef. „ 51,00	„ 4,17	„ 18,36.

Trocknung des Esters bei 120° führt, wie beim isomeren Ester (Schmelzp. 150—152°, vgl. früher), außer zur Wegnahme des Krystallwassers auch noch zur Abspaltung von CH_3OH unter Bildung derselben Anhydridsäure (Schmelzp. 268° und weiterer Anhydrisierung). Der Misch-Schmelzpunkt mit der aus dem isomeren Ester (Schmelzp. 150 bis 152°) erhaltenen Anhydridsäure ergab keine Depression.

12,43 mg Subst. (bei 120° im Vakuum getrocknet): 2,75 mg Gewichtsabnahme.

Ber. $H_2O + CH_3OH$ 21,74 Gef. $H_2O + CH_3OH$ 22,12.

2,428 mg Subst. (bei 120° im Vakuum getrocknet): 4,70 mg CO_2, 0,59 mg H_2O.

$C_8H_4O_5$ (180) Ber. C 53,32 H 2,10 Gef. C 52,82 H 2,72.

Die OCH_3-Bestimmung war negativ.

Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf den Trimethylester.

0,2 g Trimethylester (Schmelzp. 123—124°) in abs. Äther gelöst, werden mit überschüssiger ätherischer Methylmagnesiumjodidlösung langsam versetzt, dann 1 Stunde auf dem Wasserbad im Sieden erhalten. Nach Erkalten wird im Scheidetrichter mit Eisstücken und verdünnten HCl zersetzt, die ätherische Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand, wahrscheinlich das Carbinol $C_8H_3[C(CH_3)_2OH]_3$ bildet eine zähflüssige Substanz, welche nicht krystallisiert.

Digitized by Google

Oxydation des Carbinols mit CrO_3 in Eisessig.

Das ölige Carbinol löst man in etwa 20 ccm Eisessig und fügt auf einmal 0,35 g CrO_3 in H_2O-Eisessig (1 : 1) hinzu. Nach $^1/_2$ stündigem Erwärmen auf kochendem Wasserbad wird in üblicher Weise (Verdünnen mit H_2O, ausäthern, Trennung mit Sodalösung in Säure- und Neutralfraktion) aufgearbeitet. Der Rückstand der eingedampften ätherischen Neutralfraktion wird aus CH_3OH umkrystallisiert; etwa 50 mg rhombische Blättchen vom Schmelzp. 235°.

4,170 mg Subst. (bei 90° im Vakuum getrocknet): 10,570 mg CO_2, 2,355 mg H_2O.

$C_{11}H_{12}O_3$ Ber. C 68,71 H 6,30 Gef. C 68,80 H 6,29.

Molekulargewichtsbestimmung: 5,8 mg Subst. in 53,8 mg Campher: $\Delta = 18{,}7°$.

Ber. 192 Gef. 230.

Molekülverbindung mit p-Nitrophenylhydrazin. Gibt man kaltgesättigte Lösungen von Triketon und p-Nitrophenylhydrazin in Eisessig zusammen, so beginnt nach wenigen Augenblicken Krystallisation in gebüschelten, zitronengelben Nadeln vom Schmelzp. 138—139°.

Die Analyse deutet auf eine Molekülverbindung des Triketons mit 1 Mol. p-Nitrophenylhydrazin hin.

Beim Aufkochen mit reinem Alkohol wird die Verbindung wieder gespalten; in der Kälte krystallisiert reines Triketon vom Schmelzp. 235 bis 236° aus.

Vergleichende Oxydation verschiedener Sterine mit konz. HNO_3.

3 g Sterin werden mit 45 ccm konz. HNO_3 (1,4) im Becherglas übergossen, 30 Stunden bei schwachem Sieden der Oxydation überlassen und auf etwa 10 ccm eingeengt.

Ergosterin, Ergosterinacetat, bestrahltes Ergosterin (Vigantol) liefern 0,35, 0,3, 0,03 g Säure.

Aus α-Ergostenol, β-Ergostenol, Ergostanol, Cholesterin, Zymosterin, Sitosterinacetat wurde keine Säure erhalten.

Ozonisierung von Ergosterinacetat.

1 g Ergosterinacetat, in 30 ccm CCl_4 gelöst, wird 4 Stunden lang unter Eiskühlung der Einwirkung von 8—10-proc. Ozon unterworfen. Das Ozonid scheidet sich teilweise in fein krystallisiertem Zustand ab. Es bildet trocken ein weißes Pulver, unscharf schmelzend (Schmelzp. 70—80° unter Zer-

Digitized by Google

setzung) und verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech. Es läßt sich nicht umkrystallisieren.

6 Ozonisierungsansätze (aus 6 g Sterin) werden vereinigt und bei 30—40° i. V. vollkommen eingedampft. Zur feineren Verteilung wird das Ozonid wieder in 20 ccm reinem Alkohol gelöst, mit 40 ccm H_2O wieder gefällt und durch darauffolgende 1—1½ stündige Destillation die flüchtigen Spaltprodukte abgetrieben und in einer Vorlage unter Wasser aufgefangen.

Das Destillat, etwa ½ ccm, zeigt angenehm aromatischen Geruch, ist schwerer als Wasser und reagiert sauer. Man neutralisiert mit HCl-freier Natronlauge gegen Phenolphtalein und destilliert nochmals ½—¾ Stunde in Wasservorlage fügt hierzu reinen Alkohol bis zur Lösung, versetzt mit Überschuß alkoholisch-wäßriger Semicarbazidlösung und läßt einige Wochen stehen.

Die sich zuerst ausscheidenden kleinen Rosetten (etwa 0,15 g) vom unscharfen Schmelzp. 250—258° sind Bishydrazicarbonyl $C_2H_4O_2N_4$ (Schmelzp. 266°).

Das Filtrat von diesem wird auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt. 0,25 g Blättchen vom Schmelzp. 125—127°, umkrystallisierbar aus Wasser.

3,910 mg Subst. (bei 80° im Vakuum getrocknet): 7,630 mg CO_2, 3,33 mg H_2O. — 3,852 mg Subst.: 0,927 ccm N_2 bei 20°, 717 mm.

$C_7H_{15}ON_3$	Ber.	C 53,46	H 9,62	N 26,74
	Gef.	„ 53,21	„ 9,53	„ 26,45.

Es liegt das Semicarbazon eines Aldehyds $C_6H_{12}O$, wahrscheinlich des Iso-capronaldehyds vor.

Der wäßrige neutralisierte *Destillationsrückstand*, welcher die flüchtige Fettsäure enthält, wird auf dem Wasserbad zur Trockenheit eingedampft. Zur Darstellung eines Ag-Salzes fällt man in essigsaurer Lösung mit wäßriger Silbernitratlösung, filtriert und trocknet bei gewöhnlicher Temperatur i. V. zur Konstanz.

4,590 mg Subst.: 3,502 mg CO_2, 1,710 mg H_2O, 2,760 mg Ag.

$C_6H_8O_4Ag_2$	Ber.	C 20,01	H 2,24	Ag 59,96
	Gef.	„ 20,81	„ 4,16	„ 60,13.

Die Analyse stimmt einigermaßen auf das Silbersalz von Methyl-glutarsäure $C_6H_{10}O_4$.

Digitized by Google

Über das Harz von Garcinia Mangostana L.[1]);

von *Otto Dragendorff.*

Mit 2 Figuren im Text.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingelaufen am 1. September 1930.)

A. Die Gewinnung des Harzes und die Isolierung seiner Komponenten.

Mehrere der in den Tropen verbreiteten Garciniaarten zeichnen sich durch die intensiv gelbe Farbe ihrer Sekrete aus. So liefert Garcinia Morella den Gummigutt des Handels, G. cochinchinensis und G. pictoria ebenfalls gummiguttähnliche Milchsäfte.

Die vorliegende Arbeit behandelt das gelbe Sekret von Garcinia Mangostana L., eines wegen seiner ausgezeichneten Früchte in den Tropen viel angebauten Baumes. Ein längerer Aufenthalt in Sumatra und auf den Molukken ermöglichte die Gewinnung und Bearbeitung des Materials.

Die gelbe Farbe des Mangostanharzes rührt von einem Farbstoff, dem sogenannten Mangostin, her, der schon 1855 durch Schmid aus den getrockneten Fruchtschalen des Baumes isoliert wurde und seither mehrere Bearbeiter[2]) gefunden hat, ohne daß man irgendwelche Einblicke in seine Konstitution gewinnen konnte.

Das Mangostanharz wird von allen lebenden Teilen des Baumes sezerniert. Selbst die Blüten werden bei Verletzung völlig überschwemmt. Ich gewann den größten Teil meines Materials aus der Rinde des Baumes. Schneidet man diese in geeigneter Weise an, so treten an der Schnittstelle sofort eiterfarbige, ziemlich dünnflüssige Tröpfchen aus, die sich rasch mit einer zähen Haut überziehen und dann langsam

[1]) Ergebnisse der Sunda-Expedition der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft 1928/30.

[2]) Literatur s. S. 284.

Digitized by Google

von außen nach innen erhärten. Dabei geht die Farbe in ein intensives Gelb über. Die Sekretion kommt nach kurzer Zeit zum Stehen und beschränkt sich, wie Fig. 1 deutlich zeigt, auf die äußeren Rindenschichten. Die Figur stellt einen frischen Schnitt durch einen älteren Stamm dar.

Der so erhaltene Milchsaft besitzt einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch. Er wurde möglichst rasch nach der Sekretion auf verzinkte Bleche ausgestrichen (Eisen schwärzt),

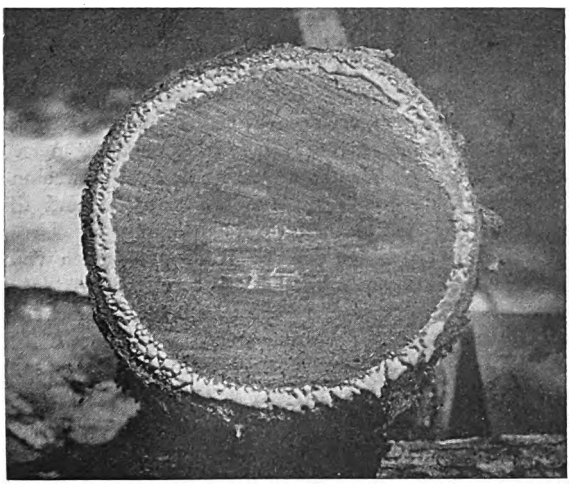


Fig. 1.

in der Sonne getrocknet, pulverisiert und nochmals getrocknet. Er stellt dann ein gelbes Pulver dar. Rasches Trocknen ist unbedingt erforderlich, da der Milchsaft bald in Gärung übergeht, wenn man ihn in größerer Menge stehen läßt. Zu Vergleichszwecken wurde etwas frisches Sekret in Ampullen eingeschmolzen und bei 100° kurz sterilisiert.

Viel Milchsaft ließ sich auch durch Zerschneiden der unreifen Früchte erhalten. Doch färbt sich dieser beim Austreten — wohl durch die Wirkung einer in den Fruchtzellen enthaltenen Oxydase —, rasch braun. Im Sekret selber und den Sekretbehältern kann die Oxydase nicht enthalten sein, da Milchsaft, der durch neuerliche Verletzung auf eine schon mit erhärtetem Sekret bedeckte Schnittfläche ausfließt, rein

Digitized by Google

gelb bleibt. Ob das Sekret der Früchte in allen Punkten mit dem der Rinde übereinstimmt, muß ich noch untersuchen.

Der Wassergehalt des frisch ausgeschiedenen Rindensekretes wurde in zwei Versuchen zu 32 und 33,6 Proc. gefunden.

Die Bestimmung wurde so durchgeführt, daß der Milchsaft auf die Innenwand eines weitlumigen Glasrohres dünn aufgestrichen und mit diesem ein zweites gleichweites Glasrohr, das mit Chlorcalcium gefüllt war, durch eine weite Gummimanschette verbunden wurde. Es konnte so die Abnahme des Harzes und die Zunahme des Chlorcalciums getrennt bestimmt werden. Dabei ergab sich, daß das Chlorcalcium um 5 Proc. zu wenig zunahm. Es muß beim „Verharzen" also noch ein zweiter Stoff in geringer Menge abgegeben worden sein, der nicht an Chlorcalcium gebunden wurde. Vermutlich handelt es sich um Kohlensäure, die aus schwer zu unterbindenden Gärungsvorgängen stammen könnte. Um sicher alles Wasser zu erfassen, ist es zweckmäßig, nur kleine Harzmengen zu den Versuchen zu benutzen und diese dementsprechend mit der Analysenwage durchzuführen.

Ob das Harz — abgesehen von der eben besprochenen Wasserabgabe — nach seinem Ausfluß noch große Veränderungen erleidet, erscheint mir sehr fraglich. Die Vertiefung der Farbe beim Trocknen wird durch den Übergang aus dem wäßrig emulgierten in den festen Zustand bedingt werden. Reibt man nämlich das trockene gepulverte Harz mit Wasser an, so erhält man wieder sehr hellgelbe Suspensionen von der Farbe des frisch austretenden Harzes. Gärungsvorgänge, die sich durch Schäumen ankünden müßten, konnte ich am Baum auch in der Regenzeit mit ihren schlechten Trocknungsverhältnissen nicht beobachten. Sie lägen bei der hohen Gärfähigkeit des Sekretes immerhin im Bereich des Möglichen, doch sind die durch natürliche Verletzung an einer Stelle ausfließenden Harzmengen wohl zu klein, um nicht rasch genug austrocknen zu können.

Zur Trennung in seine Bestandteile wurde das Harz in getrocknetem und gepulvertem Zustand mit Benzol erschöpfend extrahiert. In der Filterhülse hinterbleiben 15—20 Proc. in Benzol unlöslicher Substanzen, die nach dem Trocknen ein graues Pulver darstellen. Sie reduzieren Fehling nicht, doch dürften sie wegen der Gärfähigkeit des Harzes zum Teil aus Zuckern bestehen. Auch wird das an den Bäumen ausgeflossene Harz von gewissen Hymenopteren (z. B. Melipona spec.) und Wespen, wie ich beobachtete, gern besucht. Die nähere Untersuchung des benzolunlöslichen Teiles habe ich einstweilen zurückgestellt.

Digitized by Google

Aus den Benzolextrakten krystallisiert beim Erkalten das schon von Schmid, Liechti, Hill und Dekker aus den Fruchtschalen isolierte und beschriebene *Mangostin*, das nach der im Versuchsteil geschilderten Reinigung bei 180—181° schmilzt.

Zur weiteren Trennung wurden die benzolischen Mutterlaugen des Mangostins in 4—5 Alkalifraktionen zerlegt. Die ersten gaben beim Ansäuern noch weiteres Mangostin, außerdem nichtkrystallisierende dunkelbraune Harze. Die letzten Fraktionen geben nach dem Ansäuern und Ausäthern einen ebenfalls gelben Körper, der sich durch schönere Krystallisation vom Mangostin unterscheidet und bei 175,5° schmilzt. Der neue Körper ist, wie im zweiten Teil der Arbeit gezeigt wird, mit Mangostin isomer. Ich bezeichne deshalb das bisher als Mangostin geführte Produkt vom Schmelzp. 180—181° als α-Mangostin, den neuen Körper als β-Mangostin. Ersteres ist im getrockneten Milchsaft zu etwa 50 Proc., letzteres zu ungefähr 2 Proc. vorhanden.

Die mit Alkali erschöpfend extrahierten benzolischen Mutterlaugen des Mangostins enthalten noch ungefähr 6 Proc. der angewandten Substanz. Verdampft man das Benzol und nimmt den Rückstand in Methanol auf, so krystallisiert er bald in langen verfilzten weißen Nadeln aus, die nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 105—106° schmelzen.

Die Analyse des Körpers spricht für $C_{27}H_{46}O$. Das Sauerstoffatom gehört einer Hydroxylgruppe an, was durch die Darstellung eines Monacetylproduktes bewiesen wird. Der Körper scheint also ein Phytosterin zu sein. Jedoch gibt von den Sterinreaktionen nur die nach Salkowski einen positiven Ausfall. Die nach Liebermann und Tortelli-Jaffe verlaufen negativ. Das Mangostan-Sterin verhält sich gegen Permanganat ungesättigt. Im Vakuum läßt es sich unzersetzt destillieren. Da sein Schmelzpunkt nicht sehr scharf ist, ist es denkbar, daß das Mangostan-Sterin wie die meisten Phytosterine[1]) ein Gemisch von Isomeren ist.

Die Mutterlaugen des Mangostan-Sterines besitzen noch den eigentümlichen Geruch des frischen Sekretes. Destilliert man ihren Rück-

[1]) Vgl. u.a. Windaus, B. 42, 612 (1909); Schmidt u. Bilowitzky, M. 49, 98 (1928).

Digitized by Google

stand im Vakuum, so geht zunächst sehr wenig (etwa 0,3 Proc. des trocknen Harzes) eines farblosen Öles über, das der Träger des Geruches ist. Aus mehreren Ansätzen erhielt ich ungefähr 0,5 g der Substanz, die ich durch wiederholte Destillation im Vakuum zu reinigen suchte. Die Analyse des dreimal destillierten Öles ergibt 87,16 Proc. C, 11,45 Proc. H und 1,39 Proc. O. Das Öl scheint danach ein Kohlenwasserstoff zu sein, der noch durch geringe Mengen sauerstoffhaltiger Substanzen verunreinigt ist. Der Siedepunkt liegt ungefähr bei 105°/12 mm, was nach dem Schwab-Liemptschen [1]) Schema einem Siedepunkt von 250°/760 mm entspricht. Dieser Siedepunkt würde für ein Sesquiterpen sprechen. Für $C_{15}H_{26}$ berechnet sich H = 12,71 Proc. und C = 87,29 Proc.; für $C_{15}H_{24}$: 11,85 Proc. H, 88,15 Proc. C.

Das ätherische Öl ist gegen Permanganat ungesättigt und entfärbt Brom in Chloroform.

Durch Fortsetzung der Vakuumdestillation der Sterinmutterlaugen bei höherer Temperatur läßt sich noch weiteres Mangostan-Sterin erhalten.

B. Zur Konstitution der Mangostine.

W. Schmid[2]) hat im Jahre 1855 als erster das Mangostin aus den getrockneten Fruchtschalen von Garcinia Mangostana isoliert. Er stellte die Formel $C_{40}H_{44}O_{10}$ auf und glaubte Zusammenhänge mit dem Gummigutt zu erkennen. Später nahm ein Schüler Tschirschs, Liechti[3]), die Studien wieder auf. Er fand einen Schmelzpunkt von 176—177°, bestätigte die Analysen Schmids, halbierte aber die Formel zu $C_{20}H_{22}O_5$.

Eingehender beschäftigte sich dann 1915 I. R. Hill[4]) mit dem Farbstoff. Er gibt einen Schmelzpunkt von 181—182° an und formuliert Mangostin als $C_{22}H_{24}O_6$. Er stellte eine Methoxylgruppe fest und erhielt durch Behandeln mit Dimethylsulfat ein Dimethylmangostin. Die Kalischmelze ergab *Valeriansäure*, *Essigsäure* und angeblich *Benzoesäure*, die er als Ca-Salz isoliert haben will, ferner *Amylalkohol*. Mit Jodwasserstoffsäure bekam er ein entmethyliertes Mangostin, das aber bei der Methylierung nicht das Dimethylmangostin

[1]) von Liempt, Z. anorg. u. allg. Ch. **111**, 280 (1920); G. M. Schwab, Z. Ang. **43**, 155 (1930).

[2]) A. **93**, 83 (1855).

[3]) Diss. Bern 1891, A. Pharm. **229**, 426 (1891). Vgl. auch Tschirsch, „Die Harze und Harzbehälter". 2. Aufl., S. 850.

[4]) Soc. **107**, 595 (1915).

Digitized by Google

lieferte, sondern einen anderen Methylkörper von viel höherem Schmelzpunkt.

Als letzter hat sich J. Dekker[1]) mit dem Mangostin befaßt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 176—177°. Wohl auf Grund seiner Molekulargewichtsbestimmungen stellt er die Formel $C_{16}H_{16}O_4$ auf. Sonst bestätigt er nur die Angaben Hills, den er nicht zitiert. Schon vorher hat van Scherpenberg[2]) zahlreiche Molekulargewichtsbestimmungen des Mangostins veröffentlicht, die mit dem Dekkerschen Material ausgeführt wurden. Alle bisherigen Bearbeiter isolierten wie Schmid das Mangostin aus den getrockneten Fruchtschalen.

Von den zwei, von mir aus dem Rindensekret isolierten Farbstoffen dürfte das bei 180—181° schmelzende α-Mangostin mit dem Mangostin der bisherigen Bearbeiter identisch sein, da es in weitaus größerer Menge als das bei 175,5° schmelzende β-Mangostin im Harz vorhanden ist. Auch die Schmelzpunkte sprechen für diese Annahme.

Die Elementaranalyse gibt für beide Farbstoffe die gleichen Werte. Bei der Methylierung mit Diazomethan erhält man aus beiden Körpern das gleiche Methylmangostin vom Schmelzp. 123°, das schon Hill mit Dimethylsulfat dargestellt hatte. α- und β-Mangostin sind also *isomer* und unterscheiden sich nur durch die Stellung einer Methoxylgruppe. Im α-Mangostin ist das phenolische Hydroxyl methyliert, das im β-Mangostin frei ist und umgekehrt.

Meine Elementaranalysen ergaben für beide Körper Kohlenstoffwerte, die etwas höher als die der bisherigen Bearbeiter liegen. Ich fand für α-Mangostin im Durchschnitt C = 70,54, H = 6,34, für β-Mangostin (i. l.) C = 70,73, H = 6,59.

Die gefundenen Werte stimmen einigermaßen auf $C_{16}H_{16\text{ oder }18}O_4$ (C = 70,04 Proc., H = 6,62 Proc.), besser auf $C_{21}H_{24}O_5$ (C = 70,76 Proc., H = 6,79 Proc.), für welche Formel auch die Werte der Zerewitinoffschen Bestimmung besser passen. Zwischen beiden Formulierungen mußte die Molekulargewichtsbestimmung entscheiden. Von den bisherigen

[1]) R. **43**, 727 (1924). [2]) R. **35**, 361 (1915).

Digitized by Google

Bearbeitern liegt schon eine große Anzahl solcher Bestimmungen vor. Dekker fand übereinstimmende Werte für 272. Hill für 400 und van Scherpenberg Werte zwischen 343 und 435.

Ich selbst fand kryoskopisch in Benzol mit dem Beckmannschen Apparat für β-Mangostin, das sich in Benzol besser löst, 263, 267, für α-Mangostin 251, 282, ebullioskopisch in Äther mit dem Apparat nach Swietoslawski jedoch für α-Mangostin 345, 356, 388. Da beim Mangostin eine Dissoziation ausgeschlossen ist, Assoziation aber auf Grund der Hydroxylgruppen zu erwarten steht, können nur die niederen Werte richtig sein. Daß Mangostin wirklich assoziert, kann man leicht erkennen, wenn man die angewandten Konzentrationen mit dem gefundenen Molekulargewichte vergleicht (vgl. vor allem die Werte Scherpenbergs). Je höher die Konzentration, desto höher ist auch das ermittelte Molekulargewicht.

Die Assoziationserscheinungen mußten bei Veresterung der Hydroxylgruppen verschwinden. Es wurde deshalb noch eine Molekulargewichtsbestimmung mit dem später zu besprechenden *Diacetyl-mangostin* gemacht. Sie ergab eindeutig die Richtigkeit des niederen Wertes. Ich halte deshalb $C_{16}H_{16}O_4$ oder $C_{16}H_{18}O_4$ (274) für die wahrscheinlichste Formel der Mangostine.

α-Mangostin entfärbt alkalische Permanganatlösung sofort. Bei der Hydrierung in Eisessig mit Platinoxyd nach Adams und Shriner nimmt es 80 Proc. der für zwei Mol berechneten Menge Wasserstoff auf. Das so entstandene *α-Tetrahydromangostin* $C_{16}H_{22}O_4$ konnte ich noch nicht krystallisiert erhalten. Jedoch krystallisiert das mit Dimethylsulfat und Alkali daraus bereitete Methyl-tetrahydromangostin sehr gut. Es ist gelblich gefärbt und schmilzt bei 106°.

Tetrahydromangostin läßt sich im Hochvakuum unzersetzt destillieren. Durch zweitägiges Kochen mit Zinkstaub und Eisessig unter Kohlensäure wird es nicht verändert, während α-Mangostin bei der gleichen Behandlung einen noch nicht isolierten Körper gibt, der sich an der Luft sofort dunkelbraun färbt. Es ist also denkbar, daß im Mangostin eine Ketogruppe hydriert wurde.

Digitized by Google

Mangostin besitzt ein charakteristisches Absorptionsspektrum im Ultraviolett[1]), welches drei Extinktionsmaxima zeigt, die bei 2100, 2460 und 3165 Å liegen (Fig. 2). Die Form des Absorptionsspektrums schließt eine lapacholähnliche Formulierung, wie sie Dekker zur Diskussion stellt, aus, da das für alle Chinone charakteristische Maximum bei 4200 Å dem

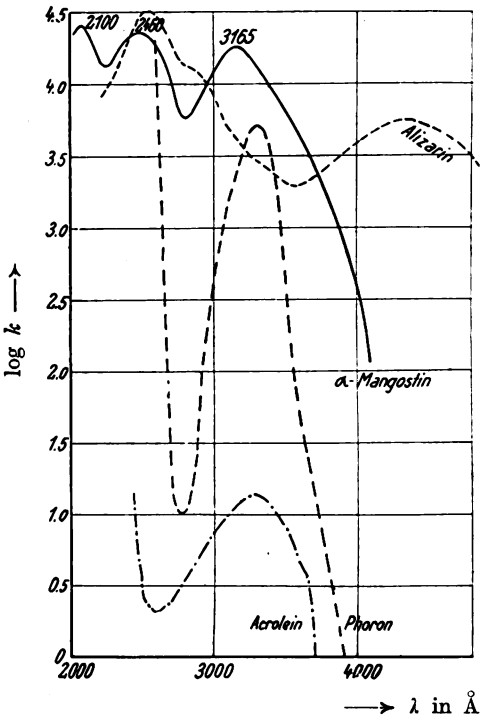


Fig. 2

Mangostin völlig fehlt. Zum Vergleich ist in Fig. 2 das von Dr. Fromherz gemessene Alizarinspektrum eingetragen. Für Benzochinon[2]) liegt das Maximum an der gleichen Stelle.

[1]) Die Aufnahme und Auswertung besorgte freundlicherweise Herr Dr. Hans Fromherz, München, dem ich dafür zu größtem Dank verpflichtet bin. Über die Meßmethode vgl. H. Fromherz, Ph. Ch. (B) 1, 308 (1928).

[2]) Vgl. Critical Tables V, 377.

Digitized by Google

Dagegen scheint das bei 3165 Å liegende Band des Mangostins mit einem Maximum identisch zu sein, das für Körper mit der Gruppierung —C=C—C(=O)— charakteristisch ist. Fig. 2 zeigt zum Vergleich die Spektra von Phoron[1]) und Acrolein.[2]) Mesityloxyd[3]) und Crotonaldehyd[2]) absorbieren an der gleichen Stelle maximal. In allen Fällen handelt es sich um die durch die benachbarte Doppelbindung nach dem Sichtbaren zu verschobene Carbonylbande, die eigentlich bei 2700 Å liegt.

Die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs führt beim α-Mangostin zu Werten, die zwischen den für ein und zwei Hydroxylgruppen berechneten liegen. Es wurden zwei Bestimmungen gemacht, die untereinander gut übereinstimmen, aber beide zu tief sind.

Auf Grund dieser Bestimmungen mußten zwei Hydroxylgruppen im Mangostin vorhanden sein. Hill und Dekker methylierten das Mangostin mit Dimethylsulfat und Alkali zu Methylmangostin vom Schmelzp. 123°, welches ich außer auf dem genannten Weg auch mit Diazomethan darstellen konnte. Methylmangostin hat nach der Analyse die Formel $C_{17}H_{20}O_4$. Es ist also nur *eine* Hydroxylgruppe methyliert worden. Das wird durch den Nachweis eines aktiven Wasserstoffatomes im Methylmangostin bestätigt. Merkwürdigerweise fällt auch hier die Zerewitinoffsche Bestimmung zu tief aus. Da Methylmangostin in Alkali unlöslich ist, muß die zweite Hydroxylgruppe des Mangostins aliphatischer Natur sein.

Eine Acetylierung des Mangostins war bisher nicht gelungen. Ich konnte aus α-Mangostin sowohl ein Mono- wie ein Diacetylderivat herstellen. Das erstere entsteht bei kurzem Aufkochen von α-Mangostin mit Acetanhydrid. Da es in Alkali unlöslich ist, ist zunächst die phenolische Hydroxyl-

[1]) G. Scheibe, G. Rößler u. F. Backenköhler, B. **58**, 586 1925).

[2]) A. Lüthy, Ph. Ch. **107**, 285 (1923).

[3]) G. Scheibe, May u. Fischer, B. **57**, 1330 (1924); P. Großmann, Ph. Ch. **109**, 305 (1924).

Digitized by Google

gruppe des Mangostins acetyliert worden. Der gelbe Körper schmilzt bei 112°. Kocht man das α-Mangostin dagegen einige Stunden mit Acetanhydrid und Na-Acetat, so erhält man ein *Diacetylmangostin*, das fast den gleichen Schmelzpunkt wie das Monacetylmangostin hat (117°), sich aber durch den Mischschmelzpunkt und die Analyse einwandfrei als von diesem verschieden erweist. Für das Diacetylmangostin fand ich kryoskopisch in Benzol ein Molekulargewicht von 345 (ber. 358).

Wäre für das Mangostin die Formel $C_{21}H_{24}O_5$ richtig, so käme nach den Analysen für das peracetylierte Mangostin nur eine Formulierung als Triacetylkörper in Frage, dessen Molekulargewicht 480 wäre.

Wenn α-Mangostin einen Diacetylester gibt, muß Methylmangostin noch einen Monacetylester liefern. Man erhält ihn durch längeres Kochen von Methylmangostin mit Acetanhydrid und Na-Acetat in fast weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 193—194°. Dieser Körper ist für α- und β-Mangostin identisch, wie nicht anders zu erwarten.

Zwei Sauerstoffatome des Mangostins sind also in einer phenolischen bzw. aliphatischen Hydroxylgruppe festgelegt. Für das dritte konnten schon Hill und Dekker nachweisen, daß es in einer Methoxylgruppe enthalten ist. Das vierte Sauerstoffatom kann nur als Carbonyl- oder Äthersauerstoff vorliegen. Wegen der gelben Farbe und der Form des Absorptionsspektrums wird man zunächst ersterer Auffassung den Vorzug geben. Doch gelang es auf keine Weise, aus α-Mangostin oder Methylmangostin ein Oxim herzustellen. Es ist aber bekannt, daß manche Ketone infolge sterischer Behinderung keine Oxime bilden können. Es sei hier nur an das 1,3-Dimethyl-2-acetobenzol und seine Homologen[1]), an die 1,1′-substituierten Tetrahydropyrone[2]) und viele Anthrachinonderivate erinnert.

Nun hat Dimroth[3]) im Boressigsäureanhydrid ein

---

[1]) E. Feith u. S. H. Davis, B. **24**, 3546 (1891); Claus, J. pr. [2] **45**, 377; Auwers u. Borsche, B. **48**, 1703 (1915).

[2]) Petrenko-Kritschenko B. **32**, 1744.

[3]) Dimroth u. Faust, B. **54**, 3020 (1921), Dimroth, A. **446**, 97 (1926); vgl. auch Pfeiffer, „Organische Molekülverbindungen", S. 243.

Digitized by Google

Reagens gefunden, das mit Hydroxylgruppen nur dann unter Bildung von beständigen Boressigestern reagieren kann, wenn zu der Hydroxylgruppe eine Carbonylgruppe so steht, daß sich das Bor mit einer Nebenvalenz an den Carbonylsauerstoff unter Bildung eines 6-Ringes binden kann. Theoretisch sollte auch die Nebenvalenz des Äthersauerstoff die Bildung von Boressigestern erlauben, doch konnte Dimroth beim 4-Oxyxanthon nachweisen, daß die viel schwächeren Nebenvalenzkräfte des Äthersauerstoffes dazu nicht ausreichen. Es müßte sich in diesem Fall allerdings ein 5-Ring bilden, kein 6-Ring wie bei der Carbonylverbindung.

Konnte also ein Boressigester des Mangostins erhalten werden, so war wahrscheinlich gemacht, daß in ihm eine Carbonylgruppe enthalten ist, zu der die eine Hydroxylgruppe in 1,3-Stellung stehen mußte.[1]) Als ich α- und β-Mangostin in Acetanhydrid kurz mit Bor-acetanhydrid aufkochte, vertiefte sich die Farbe sofort nach Dunkelorange und beim Abkühlen krystallisierten die Boressigester in schönen goldgelben Nadeln aus. Der des α-Mangostins schmilzt bei 207°, der des β-Mangostins bei 189°. Die Analyse nach der von Dimroth angegebenen Methode machte Schwierigkeiten (vgl. Versuchsteil), bestätigte aber einwandfrei die Anwesenheit von Essigsäure und Borsäure im Verhältnis 2 : 1. Es sind also wirklich die Bor-essigester gebildet worden, während reine Alkohole mit Boracetanhydrid nur unter Bildung von Borestern reagieren.[2])

Da man den Boressigester des α-Mangostins auch aus α-Monacetylmangostin erhält, kommt ihm die Konstitution eines α-Monacetyl-bor-essigesters zu. Gleichzeitig wird dadurch bewiesen, daß die Veresterung am aliphatischen Hydroxyl stattgefunden hat, da das phenolische Hydroxyl schon verestert ist. Dieser Befund wird noch dadurch bekräftigt, daß auch Methylmangostin einen krystallisierten Boressigester vom Schmelzp. 219° bilden kann. Das vierte Sauerstoff-

[1]) Ob bei aliphatischem Hydroxyl nicht auch 1,2 Stellung in Frage kommt, ist nicht erwiesen, da Dimroth nur mit Ringkörpern arbeitete.

[2]) Pictet u. Geleznoff, B. 36, 2221 (1913).

Digitized by Google

atom des Mangostins scheint also einer Carbonylgruppe anzugehören, die in 3-Stellung zu der aliphatischen Hydroxylgruppe steht.

α-Mangostin ist gegen Alkali sehr beständig. Dreistündiges Kochen mit 30-proc. methylalkoholischem Kali unter Wasserstoff ist ohne Einwirkung. Dampft man Mangostin mit methylalkoholischem Kali zur Trockene ein und beläßt noch $^1/_4$ Stunde bei dieser Temperatur, so erhält man noch 85 Proc. Mangostin unverändert zurück. Daneben entsteht etwas *Valeriansäure*.

Die eigentliche Kalischmelze muß bei mindestens 230° durchgeführt werden. Erst dann setzt unter Aufschäumen eine lebhafte Reaktion ein. Ich konnte *Amylalkohol* und *Valeriansäure* isolieren, die schon Hill und Dekker erhalten haben. Es gelang, die Valeriansäure über ihr Anilid einwandfrei als Isovaleriansäure zu identifizieren.

Trotz mannigfacher Variation der Versuchsbedingungen glückte es nicht, aus der Kalischmelze irgendeine andere Substanz zu isolieren. Auch die von Hill angeblich als Ca-Salz isolierte Benzoesäure fand ich nicht.

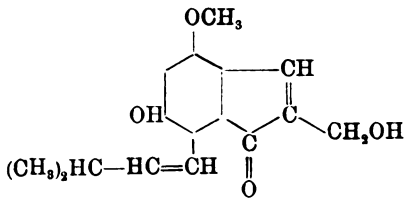
Oxydationsversuche haben bisher zu keinem brauchbaren Ergebnis geführt. Chromsäure in Eisessig greift Methylmangostin erst in der Wärme an. Mit Salpetersäure 1,1 erhält man aus α-Mangostin in sehr geringen Mengen einen farblosen, aus Wasser in schönen Prismen krystallisierenden Körper, der Stickstoff enthält und bei 133° unter Zersetzung schmilzt. Salpetersäure 1,4 oxydiert zu Oxalsäure.

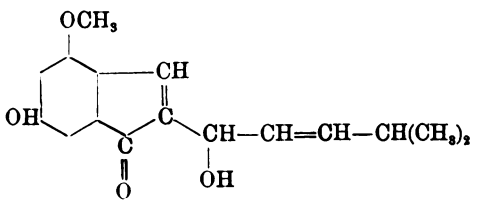
Fassen wir die bisherigen Versuchsergebnisse zusammen, so ergibt sich folgendes Bild: α- und β-Mangostin sind isomere Körper. Auf Grund der Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen dürfte ihnen die Formel $C_{16}H_{18}O_4$ zukommen. Ein Sauerstoffatom der Mangostine gehört einer Methoxylgruppe, das zweite einer phenolischen, das dritte einer aliphatischen Hydroxylgruppe an. Das vierte Sauerstoffatom ist ein Carbonylsauerstoff; die Carbonylgruppe steht zu der aliphatischen Hydroxylgruppe wahrscheinlich in γ-Stellung. Auf Grund des Absorptionsspektrums muß andererseits eine Doppelbindung benachbart zur Carbonylgruppe stehen. Die

Digitized by Google

Doppelbindung eines benachbarten Benzolkernes genügt jedoch noch nicht, die Carbonylgruppe soweit nach dem Sichtbaren zu verschieben [vgl. das Spektrum von Benzaldehyd[1])]. Die Carbonylgruppe muß fernerhin so stehen, daß ihre Oximierbarkeit sterisch behindert ist. Durch die Kalischmelze ist ein Isovalerylrest im Mangostin sichergestellt.

Allen diesen Forderungen würde eine Formulierung des Mangostins als substituiertes Indon (I und II) recht gut gerecht werden.

I 

II 

Diese Formulierungen können natürlich in keiner Weise als bewiesen gelten, sondern stellen nur den besten Ausdruck für unsere derzeitige Kenntnis der Mangostine dar.

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft bin ich für ihre Unterstützung, auch nach Beendigung der Expedition, zu größtem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

Aufarbeitung des Mangostanharzes.

40 g des in der Sonne getrockneten und gepulverten Harzes werden im Heißextraktor unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit mit 130 ccm Benzol so lange ausgezogen, bis das Lösungsmittel farblos abläuft. In der Extraktionshülse verbleibt eine in Benzol unlösliche, dunkelgefärbte Masse, die nach dem Trocknen und Verreiben ein graues Pulver darstellt (6—7 g).

[1]) Critical Tables V, 378.

Digitized by Google

Aus dem Benzolextrakt krystallisieren nach einigem Stehen etwa 18 g rohes α-Mangostin aus, das aber noch gummiartige Stoffe enthält. Um es davon zu befreien, wird das trockne Produkt in absolutem Alkohol gelöst und in der meist sehr trüben Lösung, die sich durch Filtrieren nicht reinigen läßt, mit 5 ccm 2 n-Bariumchlorid und 5 ccm 2 n-Ammoncarbonat eine Bariumcarbonatfällung erzeugt, die die Gummistoffe mitreißt. Nach dem Filtrieren durch ein großes Faltenfilter ist die Lösung meist völlig klar; sonst muß die Fällung wiederholt werden. Nach dem Verjagen des Alkohols wird aus einer Mischung von 9 Tln. Benzol und 1 Tl. Alkohol umkrystallisiert. Das α-Mangostin ist dann für die meisten Versuche genügend rein. Reines α-Mangostin schmilzt bei 180 bis 181°.

Die Mutterlaugen der ersten Krystallisation werden mit denen der zweiten vereinigt, vom Benzol befreit, in absolutem Alkohol gelöst und ebenfalls durch eine Bariumcarbonatfällung von den Gummistoffen befreit. Tut man dies nicht, so wird das nachfolgende Ausschütteln durch starkes Emulgieren fast unmöglich.

Nach dem Verdampfen des Alkohols wird in Äther aufgenommen und fraktioniert mit je 10 ccm 2n-Natronlauge ausgeschüttelt. Es werden so 4—5 Fraktionen erhalten, die sofort mit 2n-Schwefelsäure wieder angesäuert und ausgeäthert werden. Die beiden ersten Fraktionen gehen meist schwerer in Äther als die nachfolgenden. Sie enthalten noch α-Mangostin, das durch Umkrystallisieren aus Benzol gewonnen wird (2,5 g). Die Mutterlaugen enthalten fast schwarze, unkrystallisierbare Harzsubstanzen.

Die letzten Fraktionen enthalten das *β-Mangostin*. Ihre Ätherauszüge werden nach dem Verdampfen des Lösungsmittels ebenfalls aus Benzol umkrystallisiert. Das β-Mangostin krystallisiert in gröberen Krystallen als das α-Mangostin aus. 1,2 g Rohprodukt. Die Mutterlaugen enthalten auch in diesen Fraktionen viel Harze. Reines β-Mangostin schmilzt bei 175,5° und gibt mit α-Mangostin beim Mischschmelzpunkt starke Depression.

Digitized by Google

Mangostan-Sterin.

Aus den mit Natronlauge ausgeschüttelten Ätherlösungen werden nach dem Trocknen mit Pottasche und Abdampfen des Äthers 2,5 g dunkelgefärbte Rückstände erhalten, die nicht mehr in Alkali gehen. Sie werden in etwas Methanol aufgenommen. Nach kurzer Zeit krystallisieren lange verfilzte weiße Nadeln aus (1,6 g), die nach mehrfachem Umkrystallisieren bei 105—106° schmelzen.

Ihre Mutterlaugen werden vom Methanol befreit und im Vakuum destilliert. Es geht zuerst wenig eines farblosen, stark lichtbrechenden Öles über, das eigentümlich aromatisch riecht und dem Harz seinen Geruch verleiht. Dann destilliert bei etwa 270°/11 mm (genau konnte wegen der kleinen Mengen die Temperatur nicht bestimmt werden) noch eine hellgelbe Schmiere, die nach dem Umkrystallisieren aus Methanol sich mit den weißen Krystallen vom Schmelzp. 105—106° als identisch erwies.

Reines Mangostan-Sterin entfärbt in alkoholischer Lösung sodaalkalisches Permanganat; in Chloroform ist es spielend, in Methyl- und Äthylalkohol schwerer löslich.

Bei der Reaktion nach Salkowski färbt es die Schwefelsäure rubinrot, das Chloroform gelbbraun. Die Liebermannsche Reaktion ist negativ. Die Lösung wird nur braun und dunkelt dann langsam nach. Ebenso ist die Tortelli-Jaffesche Reaktion mit Chloroform–Eisessig–Brom negativ.

Mangostan-Sterin ist im Vakuum unzersetzt destillierbar. Es geht bei etwa 270°/11 mm als hellgelbes Harz über, das in Methanol aufgenommen sofort krystallisiert.

3,670 mg, 3,407 mg Subst.: 3,88 mg, 3,55 mg H_2O, 11,28 mg 10,44 mg CO_2.

$C_{27}H_{46}O$ (386)	Ber.	C 83,86	H 12,00
	Gef.	„ 83,82, 83,57	„ 11,83, 11,66.

Durch 4-stündiges Kochen mit etwas wasserfreiem Na-Acetat und Essigsäureanhydrid am Rückfluß wird das Sterin acetyliert. Das Acetylderivat krystallisiert beim Erkalten aus und kann aus Eisessig umkrystallisiert werden. Weiße Blättchen vom Schmelzp. 113°, die von sodaalkalischem Permanganat in alkoholischer Lösung langsam angegriffen werden.

Digitized by Google

3,827 mg Subst.: 11,39 mg CO_2, 3,70 mg H_2O, 0,030 mg Rückstand.
$C_{29}H_{48}O_2$ (428) Ber. C 81,24 H 11,29 Gef. C 81,17 H 10,82.

Das ätherische Öl.

Das bei verschiedenen Versuchen gewonnene ätherische Öl (im ganzen 0,4—0,5 g) wurde durch mehrfaches Destillieren im Vakuum zu reinigen versucht. Der Siedepunkt konnte bei der geringen Menge nicht ganz scharf bestimmt werden. Während der 3. Destillation wurde bei sehr langsamem Erhitzen im Ölbad unter 11—12 mm Druck das erste Aufsieden bei 105° beobachtet.

Farbloses, viskoses Öl, das in alkoholischer Lösung sodaalkalisches Permanganat sofort entfärbt. Ebenso wird Brom in Chloroformlösung sofort entfärbt.

4,955 mg Subst.: 15,835 mg CO_2, 5,07 mg H_2O.
$C_{15}H_{24}$ (204) Ber. C 88,15 H 11,85 Gef. C 87,16 H 11,45.

Eigenschaften von α- und β-Mangostin.

Reines α-Mangostin bildet gelbe, kleinkrystalline Nädelchen vom Schmelzp. 180—181°. Es ist in Methyl- und Äthylalkohol spielend, in Chloroform, Aceton, Essigester, Eisessig und Pyridin leicht, in Benzol in der Kälte sehr schwer und in Wasser unlöslich. Auch Petroläther löst fast nichts.

Von 2n-Natronlauge wird es gelöst; die Alkalisalzlösung ist zunächst gelbbraun, färbt sich an der Luft aber rasch dunkler. Säuren fällen aus ihr unverändertes Mangostin. Soda löst Mangostin ebenfalls, dagegen nicht Bicarbonat. Beim Lösen in konz. Schwefelsäure färbt sich Mangostin orangerot. Wasser fällt daraus gelbliche Flocken. Mit Eisenchlorid färbt sich α-Mangostin grasgrün.

3,859 mg, 3,680 mg, 4,470 mg Subst.: 10,01 mg, 9,52 mg, 11,525 mg CO_2, 2,20 mg, 2,07 mg, 2,57 mg H_2O.

$C_{16}H_{16}O_4$ (272)	Ber.	C 70,55	H 5,93
$C_{16}H_{18}O_4$ (274)	Ber.	,, 70,04	,, 6,62
	Gef.	,, 70,74, 70,55, 70,32	,, 6,38, 6,29, 6,43.

Die Bestimmung des aktiven Wasserstoff nach Zerewitinoff wurde in Isoamyläther ausgeführt.

0,1234 g, 0,0990 g Subst.:

$C_{16}H_{14}O_2(OH)_2$ (272)	Ber. Methan	(0°, 760 mm)	20,3, 16,6 ccm
	Gef. ,,	(0°, 760 ,,)	14,8, 13,1 ,,

Molekulargewicht. Kryoskopisch:

0,1076 g Subst.:	34,3 g Benzol	$\Delta = 0{,}064°$	Mol.-Gew. =	251
0,0807	30,4	0,048°		282

Digitized by Google

Ebullioskopisch:

0,1220 g Subst.:	47,7 g Äther	$\Delta = 0{,}016^0$	Mol.-Gew. = 345
0,1022	47,7	$0{,}013^0$	356
0,1593	47,2	$0{,}018^0$	388

Reines β-Mangostin krystallisiert aus Benzol in etwas helleren und viel gröberen Nadeln als α-Mangostin, die bei 175,5° schmelzen. Es ist etwas schwächer sauer als α-Mangostin, so daß es bei der Trennung der Gemische immer in die letzten Alkalifraktionen geht. Sonst gilt das für das α-Mangostin Gesagte auch für das β-Mangostin. In kaltem Benzol löst es sich etwas leichter.

4,751 mg, 4,494 mg, 4,574 mg Subst.: 12,34 mg, 11,69 mg, 11,810 mg CO_2, 2,87 mg, 2,58 mg, 2,69 mg H_2O.

$C_{16}H_{16}O_4$ (272)	Ber.	C 70,55	H 5,93
$C_{16}H_{18}O_4$ (274)	Ber.	,, 70,04	,, 6,62
	Gef.	,, 70,74, 70,55, 70,32	,, 6,38, 6,29, 6,43.

Molekulargewicht. Kryoskopisch:

0,1158 g Subst.:	33,2 g Benzol	$\Delta = 0{,}068^0$	Mol.-Gew. = 263
0,2175	33,2	$0{,}126^0$	267.

Hydrierung von α-Mangostin.

Etwas Platinoxyd nach Adams und Shriner wird in 3 ccm stabilem Eisessig reduziert. Dann werden 0,5 g α-Mangostin, das völlig frei von Gummikörpern sein muß, in 7 ccm Eisessig gelöst hinzugegeben und hydriert. Es werden im Verlauf einer Stunde 66 cm H_2 (reduziert) aufgenommen. Bei einem zweiten gleichartigen Versuch waren es 64 ccm. Das entspricht bei Annahme eines Molekulargewichtes von 274 zu 80 Proc. der Hydrierung von zwei Doppelbindungen (ber. 82 ccm).

Das Hydrierungsprodukt wurde im Vakuum vom Eisessig befreit und, da es nicht zum Krystallisieren zu bringen war, im Hochvakuum destilliert. Es geht alles bei 260° (285° Außentemperatur) als hellbraunes, rasch glashart werdendes Harz über. Da auch der destillierte Körper nicht krystallisiert, wurde er in sein Methylprodukt verwandelt.

0,2 g Tetrahydromangostin wurden in 2 ccm 2n-Natronlauge in einem kleinen Schütteltrichterchen gelöst (hellbraune Farbe) und mit etwas Dimethylsulfat durchgeschüttelt. Es

Digitized by Google

tritt Erwärmung ein und Ausscheidung eines festen Körpers. Nach einer Stunde wird ausgeäthert und der Äther verdampft; der Rückstand wird zur Zerstörung von Dimethylsulfat mit etwas Ammoniakwasser verrieben. Das Methyltetrahydromangostin erstarrt bald krystallin.

Reines α-Methyl-tetrahydromangostin bildet aus Alkohol hübsche, sternförmig angeordnete, gelbliche Nadeln vom Schmelzp. 106°. Mit Methylmangostin gibt es beim Mischschmelzpunkt eine starke Depression.

5,170 mg Subst.: 13,380 mg CO_2, 3,64 mg H_2O.

$C_{17}H_{22}O_4$	Ber.	C 70,30	H 7,64
$C_{17}H_{24}O_4$	Ber.	„ 69,82	„ 8,28
	Gef.	„ 70,58	„ 7,88.

Ein krystallisiertes Acetylprodukt konnte von α-Tetrahydromangostin bisher nicht erhalten werden.

Zur *Reduktion* wurde das Tetrahydromangostin $1^1/_2$ Tage unter CO_2 mit Zinkstaub und Eisessig gekocht. Die gelbe Farbe der Lösung ändert sich nicht. Nach dem Ausäthern des in Wasser gegossenen Reaktionsproduktes wird das Lösungsmittel verdampft und, da keine Krystallisation zu erzielen ist, im Hochvakuum destilliert (gleicher Siedepunkt wie Tetrahydromangostin). Das Destillat wurde dann methyliert, wie vorher angegeben. Das Methylierungsprodukt erwies sich als in allen Punkten mit α-Methyl-tetrahydromangostin identisch.

Methylmangostin.

Die Methylierung von Mangostin mit Dimethylsulfat haben schon Hill und Dekker beschrieben. Ich verfuhr so, daß ich z. B. 2,0 g α-Mangostin in der 10fachen Menge 1 n-Natronlauge löste, mit 2 ccm Dimethylsulfat gut durchschüttelte und einige Stunden stehen ließ. Das dann völlig ausgefallene Methylmangostin wurde in Äther aufs genommen, mit Pottasche getrocknet und nach dem Verdampfen da-Äther aus Alkohol umkrystallisiert.

Auch durch Versetzen einer absoluten ätherischen Lösung mit einer ätherischen Diazomethanlösung läßt es sich leicht gewinnen. Die Reaktion ist nicht sehr heftig. Nach einigen Stunden wird abgedampft und aus Alkohol umkrystallisiert.

Das durch Behandeln von β-Mangostin mit Diazomethan erhaltene Produkt ist völlig identisch mit Methylmangostin aus α-Mangostin. Der Mischschmelzpunkt gibt keine Depression.

Reines Methylmangostin bildet gelblichweiße, etwas grün-

Digitized by Google

stichige dünne Nadeln vom Schmelzp. 123°, die in Alkali unlöslich sind.

3,549 mg, 4,385 mg, 4,745 mg, 5,074 mg Subst.: 9,30 mg, 11,51 mg, 12,40 mg, 13,275 mg CO_2, 2,13 mg, 2,63 mg, 2,86 mg, 3,19 mg H_2O.

$C_{17}H_{18}O_4$ (286)
Ber. C 71,29 H 6,34

$C_{17}H_{20}O_4$ (288)
Ber. C 70,80 H 7,00
Gef. ,, 71,47, 71,59, 71,27, 71,36 ,, 6,72, 6,71, 6,75, 7,04.

Die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff wurde in Iso-Amyläther ausgeführt. 0,1614 g Subst. gaben 7,2 ccm Methan (0°, 760 mm); berechnet $C_{17}H_{18}O_4$ (286) = 12,5 ccm.

Acetylierung von α-Mangostin und Methyl-mangostin.

1. *α-Monacetyl-mangostin:* Etwas α-Mangostin wird mit Acetanhydrid kurz aufgekocht. Die klare gelbe Lösung wird nach dem Abkühlen in Wasser gegossen, bis zur Zersetzung des überschüssigen Anhydrids stehengelassen und dann ausgeäthert. Die Ätherauszüge werden mit 2n-Natronlauge von der Essigsäure befreit und über Pottasche getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers wird in etwas absolutem Alkohol aufgenommen. Nach kurzem Stehen krystallisiert das α-Monacetyl-mangostin in feinen gelben Nadeln aus, die bei 112° schmelzen. Durch nochmaliges Umlösen aus Alkohol wird der Schmelzpunkt nicht mehr verändert.

5,100 mg Subst.: 12,745 mg CO_2, 2,84 mg H_2O.
$C_{18}H_{18}O_5$ (314) Ber. C 68,76 H 5,77
$C_{18}H_{20}O_5$ (316) Ber. ,, 68,32 ,, 6,38
Gef. ,, 68,16 ,, 6,23.

2. *α-Diacetyl-mangostin*: α-Mangostin wird mit etwas wasserfreiem Na-Acetat und Essigsäureanhydrid 4 Stunden am Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung ist die gleiche wie oben. Das Diacetyl-mangostin wird aus Alkohol, in dem es beträchtlich löslich ist, umkrystallisiert. Gelbliche Prismen oder Blättchen vom Schmelzp. 117°, die mit Monacetyl-mangostin starke Depression des Mischschmelzpunktes geben. α-Diacetylmangostin entfärbt alkalisches Permanganat langsam und ist in 2n-Natronlauge nicht löslich.

4,144 mg, 4,186 mg, 3,526 mg, 4,123 mg Subst.: 10,25 mg, 10,31 mg, 8,70 mg, 10,21 mg CO_2, 2,25 mg, 2,33 mg, 1,98 mg, 2,32 mg H_2O.

Digitized by Google

$C_{20}H_{20}O_6$ (356)		
Ber.	C 67,39	H 5,66
$C_{20}H_{22}O_6$ (358)		
Ber.	C 67,01	H 6,19
Gef.	,, 67,46, 67,17, 67,29, 67,54	,, 6,08, 6,23, 6,28, 6,30.

Molekulargewicht. Kryoskopisch. 0,0374 g Subst.: 17,95 g Benzol, $\Delta = 0{,}031^0$, M.-G. = 345.

3. *Acetyl-methylmangostin:* Methylmangostin wird mit etwas wasserfreiem Na-Acetat und Acetanhydrid 3 Stunden am Rückfluß gekocht. Dann wird heiß filtriert. Beim Abkühlen krystallisieren fast weiße Nadeln aus, die nach mehrfachem Umlösen aus Eisessig bei 193—194° schmelzen.

3,646 mg Subst.: 9,28 mg CO_2, 2,26 mg H_2O.

$C_{19}H_{20}O_5$ (328)	Ber.	C 69,48	H 6,14
$C_{19}H_{22}O_5$ (330)	Ber.	,, 69,05	,, 6,72
	Gef.	,, 69,42	,, 6,94.

Das durch Methylierung von β-Mangostin erhaltene Methylmangostin gibt bei der Acetylierung den gleichen Körper wie das aus α-Mangostin erhaltene. Der Mischschmelzpunkt zeigt keine Depression.

Boressigester der Mangostine und des Methyl-mangostin.

1. *α-Monacetyl-mangostin-boressigester*: 0,5 g α-Mangostin wird mit 0,7 g Boressigsäure-anhydrid in 10 ccm Acetanhydrid kurz aufgekocht. Dabei vertieft sich die Farbe nach Dunkelorange. Beim Erkalten krystallisieren schön goldgelbe Nadeln, die aus Essigsäureanhydrid, dem etwas Boracetanhydrid zugesetzt ist, umkrystallisiert werden. Dann wird mit etwas absolutem Äther nachgewaschen und kurz getrocknet. Schmelzpunkt 206—207°.

Denselben Ester erhält man aus Monacetyl-mangostin nach dem gleichen Verfahren wie vorher. Der Mischschmelzpunkt des so gewonnenen Boressigesters zeigt mit dem aus α-Mangostin keine Depression.

Analyse nach Dimroth.[1]) Die Analyse der Mangostinboressigester nach diesem Verfahren geht nicht gut, da die Ester von Wasser nicht benetzt werden. Deshalb erhitzte ich in einem kleinen Einschlußröhrchen mehrere Stunden auf 100°. Das verseifte Produkt hinterbleibt dann aber als Harz, das viel Säure einschließt, welche sich nicht auswaschen läßt. Der Rückstand wurde nach dem Filtrieren 2 Stunden bei 100° getrocknet. Der Berechnung ist die Formel $C_{22}H_{23}O_9B$ (442) zugrunde gelegt.

[1]) Dimroth u. Faust, B. 54, 3020 (1921).

Digitized by Google

0,1028 g, 0,1716 g Subst.:

	ccm $^n/_{10}$-Essigsäure	$^n/_{10}$-Borsäure	Rückstand (g)
Gef.	3,24, 5,10	1,43, 2,64	0,079, 0,1256
Ber.	4,6, 7,8	2,3, 3,9	0,073, 0,124

Elementaranalysen wurden nicht gemacht, da sich bei den Verbrennungen von Borverbindungen, wie Dimroth zeigte, immer unverbrennliche Borkarbide bilden.

2. *β-Monacetyl-mangostin-boressigester.* Der Ester wurde genau wie der von α-Mangostin dargestellt. Goldgelbe Nadeln vom Schmelzp. 188°. Der Ester ist sehr schwer verseifbar. Wegen der geringen zur Verfügung stehenden Mengen konnte keine genaue Analyse gemacht werden. Doch ist das Verhältnis 2 : 1 für Essigsäure : Borsäure sichergestellt.

3. *Methyl-mangostin-boressigester.* Darstellung wie vorher. Der Ester schmilzt bei 219°. Gelbe Nadeln.

Zur Analyse wurden 0,2221 g Subst. 6 Stunden bei 100° verseift.

		ccm $^n/_{10}$-Essigsäure	$^n/_{10}$-Borsäure	Rückstand
($C_{21}H_{23}O_8B$)	Gef.	6,9	3,5	0,159
	Ber.	10,7	5,35	0,158

Das Verhalten von α-Mangostin gegen Alkali.

Erhitzt man 1 g α-Mangostin im Einschlußrohr 2 Stunden mit 3-proc. methylalkoholischem Kali auf 180°, so lassen sich 0,95 g α-Mangostin zurückgewinnen, die nach dem Umkrystallisieren bei 180 bis 181° schmelzen.

Das gleiche negative Resultat wurde erhalten, als 2,0 g α-Mangostin mit 30-proc. methylalkoholischem Kali unter Wasserstoff 3 Stunden zum Sieden am Rückfluß erhitzt wurden. Bei der Aufarbeitung wurden 0,1 g saure Bestandteile isoliert, die in Bicarbonat gingen, aber nicht krystallisierten. Der Rest (1,8 g) ist reinstes α-Mangostin vom Schmelzp. 179/80°, das spontan krystallisiert.

Modifiziert man den Versuch so, daß man am absteigenden Kühler langsam den Methylalkohol wegdampft, die Temperatur auf 200° steigert und noch $^1/_4$ Stunde dort beläßt, so erhält man von 1,7 g α-Mangostin 1,6 g nicht sehr reines Mangostin (Schmelzp. 170°) zurück. Daneben entsteht etwas Valeriansäure.

Zur eigentlichen Kalischmelze wurden 2 g α-Mangostin mit 30 ccm 50-proc. Kalilauge am absteigenden Kühler zur Trockene eingedampft. Bei langsamer Steigerung der Temperatur setzt bei 230° starkes Schäumen ein. Gleichzeitig destillieren geringe Mengen eines Öles über, das stark nach

Digitized by Google

Amylalkohol riecht. Die Kalischmelze wird nach dem Erkalten in Wasser aufgenommen, ausgeäthert (man gewinnt so noch Spuren Amylalkohol) und mit Schwefelsäure sauer gemacht. Starker Valeriansäuregeruch. Die mit Wasserdampf flüchtigen Bestandteile werden abgeblasen. In der Vorlage schwimmt ein gelbliches Öl, das in Äther aufgenommen und mit $CaCl_2$ getrocknet wird. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleiben etwa 0,1 g gelbes Öl, das intensivsten Valeriansäuregeruch zeigt. Zur Identifizierung wird es mit Anilin in einem zugeschmolzenen Röhrchen 12 Stunden auf 170° erhitzt. Dann wird in einem kleinen Schwertkölbchen destilliert. Nachdem zuerst etwas überschüssiges Anilin wegdestilliert ist, geht zwischen 300 und 320° Außentemperatur eine im Schwert sofort krystallisierende Substanz über, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Petroläther (50—80°) bei 110° schmilzt und den Mischschmelzpunkt mit *Isovaleranilid*[1]) hält. Normales Valeranilid schmilzt bei 60—63°.[2])

Aus der sauren wäßrigen Lösung der Schmelze wird durch Äther eine beträchtliche Menge schwarzer Schmieren extrahiert, die sich mit Bicarbonat in saure und phenolische Bestandteile trennen ließen. Erstere überwiegen. Doch konnten aus ihnen auf keine Weise krystalline Bestandteile isoliert werden. Auch zahlreiche Modifikationen der Kalischmelze — es wurden Höchsttemperaturen von 200—330° probiert, unter H_2 und im offenen Nickeltempel gearbeitet — besserten dies Ergebnis nicht. Immer konnten nur Amylalkohol und Isovaleriansäure isoliert werden.

Ich hoffte dann, durch Zusatz von Oxydationsmitteln, wie Braunstein, zur Schmelze bessere Ergebnisse zu erzielen. Das Oxydationsmittel verschiebt aber nur das Verhältnis Amylalkohol-Valeriansäure zugunsten der letzteren.

---

[1]) Schmidt u. Sachtleben, A. **193**, 102.

[2]) Majina, B. **42**, 678 (1909); Fournier, Bl. [4] **5**, 923 (1909).

(Abgeschlossen am 6. Oktober 1930.)

Digitized by Google